

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.М. ЭМАНУЭЛЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

СУХАРЕВА КСЕНИЯ ВАЛЕРЬЕВНА

**МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ГАЛОИДНАЯ МОДИФИКАЦИЯ
ЭЛАСТОМЕРОВ И ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСТВОРЕ
ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕВОДОРОДА.**

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Андриасян Юрий Оганесович

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1 Обзор методов модификации полимеров галогенсодержащими соединениями. Галоидированные бутилкаучуки.....	13
1.2 Механохимическая галоидная модификация.....	21
1.2.1. Механохимическая галоидная модификация, инициированная сдвиговыми нагрузками.....	26
1.2.2. Механохимическая галоидная модификация эластомеров в растворе галогенсодержащего углеводорода, инициированная давлением набухания.....	30
1.3 Применение каучуков, полученных по технологии механохимической галоидной модификации в растворе галогенсодержащего углеводорода.....	35
1.3.1. Применение в качестве защитных покровных материалов.....	36
1.3.2. Применение в качестве резинового клея для создания резинотканевых материалов.....	38
1.4 Поверхностная модификация эластомерных композиционных материалов.....	40
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	43
2.1 Объекты исследований.....	43
2.2. Методы исследований.....	54
2.2.1. Гель-проникающая хроматография (ГПХ).....	54
2.2.2. Определение содержания гель-фракции в эластомерах (золь-гель анализ).....	54
2.2.3. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).....	55
2.2.4. Экстракция.....	57
2.2.5. Определение содержания хлора. Метод сжигания в кислороде (метод Шенигера).....	57
2.2.6. Инфракрасная спектроскопия (ИК).....	58
2.2.7. ЯМР-спектроскопия (ЯМР).....	59
2.2.8. Определение вулканизационных характеристик и исследование кинетики вулканизации.....	59
2.2.9. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).....	60

2.2.10. Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении.....	61
2.2.11. Метод определения твердости по Шору А (ТМ-2).....	61
2.2.12. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба.....	62
2.2.13. Манометрический метод твердофазного окисления.....	62
2.2.14. Методы испытания резин на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред.....	63
2.2.15. Измерение вязкости клеевых эластомерных композиций.....	63
2.2.16. Определение массовой доли сухого остатка в клее.....	64
2.2.17. Метод определения прочности связи между слоями при расслоении.....	64
2.2.18. Метод ускоренных испытаний на стойкость к озонному старению.....	64
2.2.19. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении и коэффициента трения.....	64
2.2.20. Метод определения водородопроницаемости.....	64
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	65
3.1. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ГАЛОИДНОЙ МОДИФИКАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ В РАСТВОРЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕВОДОРОДА.....	65
3.1.1. Определение молекулярно-массовых характеристик каучука после набухания в органическом растворителе.....	65
3.1.2. Установление радикальной составляющей механизма механохимической галоидной модификации в растворе галогенсодержащего углеводорода.....	69
3.1.3. Проведение галоидной модификации образцов БК.....	70
3.1.4. Определение некоторых структурных параметров образцов ХБК с помощью методов ИК- и ЯМР-спектроскопии.....	72
3.2. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРБУТИЛКАУЧУКОВ.....	81
3.2.1. Определение вулканизационных характеристик эластомерной композиции на основе ХБК с различным содержанием хлора.....	81
3.2.2. Определение физико-механических характеристик эластомерной композиции на основе ХБК с различным содержанием хлора.....	85
3.2.3. Определение стойкости к термоокислительной деструкции.....	86
3.2.4. Определение стойкости к агрессивным средам.....	88

3.2.5. Применение эластомерного состава на основе ХБК с различным содержанием хлора в качестве резинового клея для создания резиноканевых материалов	91
3.2.5.1. Изучение условной вязкости клеевого состава и содержания сухого вещества (сухого остатка)	91
3.2.5.2. Изучение адгезионных свойств.....	93
3.2.5.3. Изучение газопроницаемости.....	94
3.2.6. Применение эластомерного состава на основе ХБК с различным содержанием хлора в качестве защитного покрытия для резин на основе НК.....	95
3.2.6.1. Исследование озоностойкости образцов методом релаксации напряжений в озоносодержащей среде.....	96
3.2.6.2. Определение физико-механических характеристик.....	99
3.3. ГАЛОИДНАЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА.....	100
3.3.1. Галоидная механохимическая модификация поверхности резин на основе БНК в растворе фторсодержащего модификатора	104
3.3.2. Галоидная механохимическая модификация поверхности резины с помощью эластомерной композиции на основе фторкаучука (СКФ-32).....	109
3.3.3. Различные способы поверхностной модификации резин на основе БНК.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	117
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- БК – бутилкаучук;
- ББК – бромированный бутилкаучук;
- БНК – бутадиен-нитрильный каучук;
- ВМС – высокомолекулярные соединения;
- ГБК – галогенированные бутилкаучуки;
- ГМ – галоидная модификация;
- ГПХ – гель-проникающая хроматография;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- ЗМ – защитные материалы;
- ММ – молекулярная масса;
- ММР – молекулярно-массовое распределение;
- МЭК – метилэтилкетон;
- НК – натуральный каучук;
- РТИ – резинотехнические изделия;
- СКД – синтетический каучук цис-бутадиеновый;
- СКИ-3 – синтетический каучук изопреновый;
- СКЭП – синтетический каучук этиленпропиленовый;
- ТГФ – тетрагидрофуран;
- ХБК – хлорбутилкаучук;
- ХСПЭ – хлорсульфированный полиэтилен;
- ХПЭ – хлорированный полиэтилен;
- ХЭПК – хлорированный этиленпропиленовый каучук;
- ХЭПДК – хлорированный этиленпропилендиеновый каучук;
- ЭПР – электронно-парамагнитный резонанс.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Анализ тенденций научно-технологического развития в области разработки и получения новых эластомерных материалов, обладающих сложным комплексом специфических свойств, показывает, что совершенствование способов химической модификации каучуков и резин на их основе является одним из перспективных направлений развития резиновой промышленности. На основе галогенсодержащих каучуков удастся получать эластомерные материалы и композиты с широким комплексом новых специфических свойств: высокой адгезией, огне-, тепло-, бензо-, масло- и озоностойкостью, стойкостью к воздействию агрессивных сред и микроорганизмов, негорючестью, высокой прочностью, газонепроницаемостью и др.

Начало приоритетных исследований процессов галогенирования полимеров было положено работами, выполненными еще в 50-х – 60-х годах. Значительный вклад в развитие направления галоидной модификации эластомеров внесли работы таких учёных как А.А. Берлин, К.С. Минскер, А.А. Донцов, Г.М. Ронкин, Ю.О. Андриасян и другие.

Анализ существующих в мировой практике производств, а также литературно-патентных исследований показал, что единственным в настоящее время используемым в промышленности способом получения галоидированных каучуков является жидкофазное галогенирование, а именно химическая модификация каучука в бензине газообразным галогеном, включающая в себя возможное изменение химической технологии за счёт варьирования температуры модификации, концентрации растворителей и их смесей, порядка подачи компонентов, количества стадий. Несмотря на усовершенствование технологии различными способами, промышленная технология получения хлорсодержащих каучуков по-прежнему представляет собой многостадийный процесс, не соответствующий современным требованиям по экологической безопасности

производства. Приведенные примеры использования жидкофазных технологий галогенирования каучуков с помощью газообразных галоидирующих агентов и большое количество других сходных известных технических решений, характеризуются рядом общих недостатков, главные из которых следующие: применение в качестве галоидирующих агентов химически агрессивных соединений, многостадийность и длительность процесса. Недостатки, связанные с использованием агрессивных галоидирующих агентов, в значительной степени преодолеваются использованием технологии, основанной на твердофазной химической галоидной модификации, основанной на механохимическом инициировании каучука, совмещенного с галогенсодержащим реагентом в процессе их механической переработки на смесительном оборудовании (резиносмеситель или двухшнековый смесительный экструдер).

Несмотря на то, что данный метод позволил значительно усовершенствовать технологию галоидирования эластомеров за счет сокращения количества стадий, ускорения процесса, а также повышения уровня технологической и экологической безопасности производства, ему свойственны некоторые недостатки: эффективное перемешивание вязкой массы эластомера требует больших энергозатрат и то, что данный способ ограничен по содержанию галогена в модифицируемых каучуках.

К настоящему времени в области исследования процессов галогенирования каучуков накоплен обширный опыт, однако задача разработки современного способа галогенирования осталась по-прежнему не решенной. Одним из перспективных направлений решения данной проблемы является разработка нового подхода в области механохимической галоидной модификации эластомеров, основанного на механохимическом инициировании процесса при воздействии давления набухания, возникающего при погружении эластомера в раствор галогенсодержащего модификатора. Данный подход позволяет разработать новую одностадийную технологию получения галогенсодержащих каучуков. В отличие от промышленной технологии галоидной модификации эластомеров и ее разновидностей, а также твердофазной механохимической галоидной модификации, согласно которым галоидированный полимер получают

в твердом виде, технология механохимической галоидной модификации в растворе галогенсодержащего углеводорода позволит получать галоидированный полимер в виде маловязкого раствора. Этот новый подход даст важное технологическое преимущество, поскольку полученный раствор может далее непосредственно быть использован в качестве защитных эластомерных покрытий, резиновых клеев и эластомерных составов для создания резинотканевых пневмоконструкций и других объектов, а также данный способ можно использовать для осуществления поверхностной механохимической галоидной модификации сшитых эластомерных композиционных материалов (резин) и изделий из них, тем самым придавая им комплекс новых специфических свойств.

Цель и задачи работы

Цель работы заключается в разработке научных основ механохимического галоидирования эластомеров и эластомерных композиционных материалов в процессе их набухания в растворе галогенсодержащего углеводорода.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. На примере бутилкаучука исследовать химические процессы, сопровождающие набухание эластомера в органическом растворителе (радикалообразование, изменение ММ и ММР, образование геля (пространственной сетки));
2. Изучить процесс закономерности механохимического галоидирования каучука в растворе галогенсодержащего углеводорода;
3. Установить влияние содержания галогена на структуру и свойства эластомерных композиционных материалов на основе хлорбутилкаучука (ХБК), включая вулканизационные, физико-механические, а также на устойчивость к озонной, термоокислительной деструкции и к воздействию агрессивных сред;
4. Установить закономерности галоидной модификации поверхности эластомерных композиционных материалов на основе бутадиен-нитрильного

каучука (БНК) и осуществить поиск оптимальных условий проведения поверхностной модификации;

5. Отработать оптимальные условия вулканизации галоидмодифицированных эластомеров и изучить свойства полученных сшитых материалов.

Научная новизна работы

В работе предложен новый принцип механохимической галоидной модификации эластомеров, в основу которого положен способ инициирования химических процессов в условиях воздействия давления набухания.

С использованием метода гель-проникающей хроматографии установлено снижение молекулярной массы каучука в результате его механодеструкции на стадии набухания в органическом растворителе, а также влияние температуры на интенсификацию механодеструктивных процессов. На стадии набухания эластомера в органическом растворителе обнаружено образование макрорадикалов каучука, что является следствием механодеструктивных процессов, инициированных давлением набухания.

Осуществлена галоидная механохимическая модификация бутилкаучука в растворе хлорсодержащего модификатора и получены образцы хлорсодержащих бутилкаучуков с содержанием галогена в диапазоне от 3 до 14,6 мас.%. Проведен анализ зависимости между содержанием галогена в образцах ХБК и свойствами полученных эластомерных композиций на основе ХБК. Впервые осуществлена галоидная механохимическая модификация поверхности резин на основе БНК, где в качестве галоидмодифицирующего компонента использованы фторсодержащие предельные углеводороды.

Теоретическая и практическая значимость работы

Эластомерные композиции на основе растворов ХБК рекомендованы для применения в качестве защитных покрытий для резиновых изделий на основе

диеновых каучуков, а также для создания резинотканевых материалов в производстве пневмоконструкций. Предложен новый эффективный способ защиты эластомерных композиционных материалов на основе диеновых каучуков от озонного старения.

Разработан способ поверхностной галоидной модификации резин с помощью раствора фторсодержащего модификатора в трифтортрихлорэтаноле, в результате чего уменьшается износостойкость (на два порядка), коэффициент трения (на 50%), а также увеличивается прочность (на 40%) и твердость (на 10%).

По результатам диссертационной работы получены патенты: патент РФ № 2641273 от 16.01.2018 «Способ химической модификации эластомеров в растворе хлорсодержащего углеводорода» и патент РФ № 2640768 от 11.01.2018 «Способ модификации поверхности эластомера». Результаты выполненных в работе теоретических и экспериментальных исследований апробированы ведущими отраслевыми научно-исследовательскими институтами: ОАО «НИИРП», ООО «ВНИИЭМИ», ФНПЦ «Прогресс», г. Омск и рекомендованы для применения в опытном и серийном производстве изделий на данных предприятиях.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Механохимические превращения бутилкаучука под воздействием давления набухания. Влияние температурного фактора на интенсификацию механодеструкционных процессов на стадии набухания эластомера в органическом растворителе;

2. Получение галоидсодержащих каучуков (образцов ХБК) методом набухания с возможностью варьирования содержания галогена в области концентраций от 3 до 15% с различными вулканизационными, физико-механическими и другими специфическими характеристиками;

3. Создание эластомерных композиций для защиты резин на основе диеновых каучуков от озонного старения и создание резинотканевых материалов с повышенной химической стойкостью, термоокислительной стойкостью,

высокими физико-механическими показателями и пониженной газопроницаемостью;

4. Способы галоидной механохимической модификации поверхности резины на основе бутадиен-нитрильного каучука с применением раствора фторсодержащего модификатора.

Личный вклад автора

Личный вклад диссертанта состоял в проведении исследований, обработке и анализе полученных данных, формулировании положений и выводов, а также подготовке статей к опубликованию. Достоверность результатов, полученных в работе, достигалась применением комплекса современных методов исследования, а также многократной повторностью испытаний. Все исследования проводились автором лично или при непосредственном его участии в подготовке и проведении экспериментов. Материалы диссертации доложены автором в виде устных и стендовых докладов на конференциях, симпозиумах, форумах.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих основных конференциях: 1. XXV-XXVII Международных симпозиумах «Проблемы шин и резинокордных композитов» (Москва, 2014, 2015, 2016), 2. XXXII Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2014), 3. XIV-XVI Ежегодных международных молодежных конференциях ИБХФ РАН-Вузы «Биохимическая физика» (Москва, 2014, 2015, 2016), 4. Конференции-конкурсе научных работ молодых учёных по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, 2015), 5. Международной научно-технической конференции «Новые химические технологии, защитные и специальные покрытия: производство и применение» (Пенза, 2015), 6. XX – XXII Международных научно-практических конференциях

«Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» (Московская область, 2015, 2016, 2017), 7. III International Young Researchers Conference «Youth, Science, Solutions: Ideas and Prospects» (Томск, 2016), 8. International Conference «Responsible Research and Innovation» (Томск, 2016), 9. Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии» (Курск, 2016), 10. Международной научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (Воронеж, 2016), 11. Международных конференциях «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, 2016, 2017), 12. XXIII - XXIV Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Республика Марий Эл, 2016, 2017), 13. VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, 2017), 14. International Conference on Industrial Engineering (Санкт-Петербург, 2017), 15. Международной конференции «Современные технологии и материалы новых поколений» (Томск, 2017), 16. III Всероссийском научном форуме «Наука будущего-наука молодых» (Нижний Новгород, 2017), 17. Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России» (Москва, 2017).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 48 печатных работ: 12 статей в российских и зарубежных журналах, входящих в перечень журналов, рекомендованных ВАК, 2 патента и 34 публикации тезисов в сборниках трудов научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 139 страницах, содержит 35 рисунков и 34 таблицы. Работа состоит из введения, 3 глав, заключения (выводов) и списка литературы, включающего 222 наименования.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Обзор методов модификации полимеров галогенсодержащими веществами. Галогидрированные бутилкаучуки

Большое практическое значение имеет модификация полимеров - направленное изменение тех или иных свойств во время их синтеза или в результате дополнительной обработки готовых полимеров. При этом стремятся сохранить полезные качества, одновременно добавляя новые или устраняя нежелательные [1]. Химическая модификация рассматривается как направленное изменение свойств полимеров за счет регулирования химического строения всех или части звеньев полимерной цепи [2]. Химическая модификация резин позволяет улучшить их физико-механические и физико-химические характеристики, повысить надежность, долговечность и ремонтпригодность изделий без использования новых типов эластомеров и ингредиентов резиновых смесей [1]. Совершенствование способов химической модификации каучуков и резин на их основе является в настоящее время одним из ведущих направлений развития шинной промышленности и промышленности РТИ [3]. Модификация каучуков за счет использования активных соединений в качестве ингредиентов эластомерных композиций позволяет эффективно регулировать характеристику эластомерных композиций, что ведет к повышению качества разнообразных резиновых изделий [4]. Химическая модификация каучуков целесообразна и с точки зрения энергосбережения, так как позволяет уменьшить энергозатраты при производстве каучуков, дает возможность снизить каучукосодержание резиновых смесей путем увеличения дозировок наполнителей как органического, так и неорганического происхождения, позволяет в ряде случаев осуществить замену дорогих и энергоемких ингредиентов резиновых смесей на дешевые и доступные соединения, существенно интенсифицирует технологические процессы производства шин и резинотехнических изделий [4-6].

Химическая модификация эластомеров может осуществляться как на стадии синтеза, так и непосредственно в процессах переработки каучука. Модификация эластомеров на стадии их переработки заключается во введении в структуру макромолекул каучуков небольшого количества новых функциональных групп при взаимодействии эластомера с реакционноспособными низкомолекулярными соединениями - модификаторами, используемыми в качестве ингредиентов резиновых смесей. Функциональные группы, как и сами модификаторы, могут участвовать в дальнейшем в процессах вулканизации, ингибирования окислительных процессов в каучуках и резинах, улучшения когезионных и адгезионных свойств сырых резиновых смесей и вулканизатов. Все это приводит к значительному повышению эксплуатационных характеристик изделий, приданию им новых свойств [1].

В настоящее время галоидная модификация (ГМ) полимеров, наряду со способами получения галогенсодержащих полимеров посредством синтеза, является одним из интенсивно развивающихся направлений. В результате осуществления ГМ полимеров, имеющих технологически отлаженное крупнотоннажное промышленное производство, удается получать эластомерные материалы и композиты с широким комплексом новых специфических свойств: высокой адгезией, огне-, масло-, бензо-, тепло- и озоностойкостью, негорючестью, стойкостью к воздействию агрессивных сред и микроорганизмов, высокой прочностью, газонепроницаемостью и др. [7].

Галоидная модификация высокомолекулярных соединений (ВМС) впервые была осуществлена в 1859 году, когда через раствор натурального каучука (НК) в четыреххлористом углероде, пропустили газообразный хлор. Это была одна из первых попыток придания новых свойств существующему полимеру путем его химической модификации [7].

К настоящему времени мировой полимерной промышленностью освоено производство таких широко распространенных галоидированных полимеров, обладающих свойствами эластомеров, как хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ), хлорированный полиэтилен (ХПЭ), хлорированный и бромированный

бутилкаучуки (ХБК, ББК) и в небольшом объеме хлорированные этиленпропиленовые (ХЭПК) и этиленпропилендиеновые (ХЭПДК) каучуки [7].

Галогенированные бутилкаучуки (ГБК) начали выпускать в 70-х годах прошлого века. Первыми в мире его потребителями стали ведущие шинные компании (Michelin, Goodyear, Bridgestone), а уже к 90-м годам потребление этих каучуков оставило позади потребление бутилкаучука [8].

В структуре мирового потребления бутилкаучука и галогенированных бутилкаучуков ведущее место принадлежит шинной промышленности (80 %), далее следует производство резиновых технических изделий (9 %), адгезивов, клеев и герметиков (6 %) и фармацевтических и прочих изделий (5 %) [8]. ГБК занимают в настоящее время около 2/3 мирового потребительского рынка БК.

В нашей стране объем производства бутилкаучука отстает от развитых стран, причем особенно мало выпускается галогенированных бутилкаучуков. Производство хлорбутилкаучука было начато на ОАО «Нижекамскнефтехим» в 2002 г. [9]. С 2006 года производство галогенированных полимеров уже составляет 55% от общего производства БК. В 2011 году на ОАО «Нижекамскнефтехим» производство ГБК и БК составляло 131,7 тыс. тонн, что на 9,2% больше, чем в 2010 году [8].

Анализ существующих в мировой практике производств показал, что единственным в настоящее время используемым в промышленной практике способом получения ХБК является жидкофазное галогенирование, а именно химическая модификация бутилкаучука в бензине газообразным хлором. В настоящее время известны также методы получения хлорированного БК путём хлорирования в дисперсии и в твердой фазе.

Процесс получения хлорбутилкаучука по промышленной технологии модификации каучука состоит из следующих стадии [10]:

- Приготовление раствора бутилкаучука;
- Приготовление газообразной смеси хлора и азота;
- Хлорирование;
- Нейтрализация и отмывка хлорбутилкаучука;

- Стабилизация и дегазация;
- Сушка и упаковка каучука.

Технологическая схема получения хлорбутилкаучука представлена на **рисунке 1**.

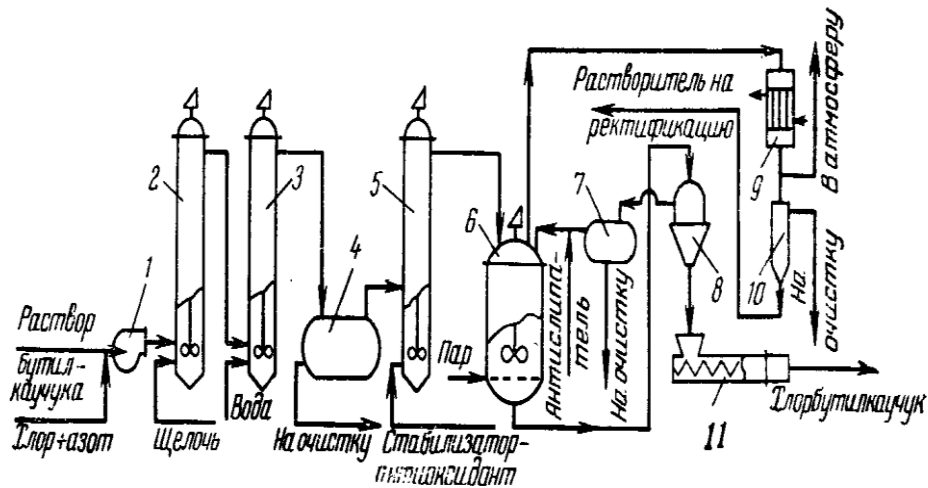


Рисунок 1. Схема получения хлорбутилкаучука:

- 1-реактор; 2- аппарат для нейтрализации; 3-аппарат для промывки; 4-отстойник;
 5- аппарат для стабилизации; 6 – аппарат для дегазации; 7 – сборник; 8-
 центрифуга; 9 – конденсатор; 10 – фазоразделитель; 11 – червячно-отжимной
 пресс [11]

На первой стадии гранулы каучука одновременно с растворителем (бензином) загружаются в аппарат, снабженный мешалкой и рубашкой для обогрева. Растворение осуществляется при перемешивании и обогреве горячей водой, подаваемой в рубашке аппарата при $30 - 40^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ± 2 ч. Готовый раствор насосом подается в хлоратор, куда одновременно дозируется газообразный хлор, разбавленный осушенным азотом. Хлорирование протекает с высокой скоростью и завершается в аппарате с мешалкой, откуда раствор хлорбутилкаучука направляется на нейтрализацию [10]. Нейтрализующим агентом служит 10% раствор щелочи. Нейтрализованный раствор хлорбутилкаучука подается в промывную колонну на отмытку от продуктов нейтрализации, а далее уже отмытый раствор направляется на расслаивание в отстойник [10]. Отмытый раствор хлорбутилкаучука из верхней части отстойника поступает в смеситель на заправку стабилизатором и антиагломератором [10].

Дегазация хлорбутилкаучука осуществляется на двухступенчатой дегазационной установке при температуре 85 – 90°C и давлении 0,11 - 0,12 МПа на первой ступени и температуре 95 – 98°C под вакуумом на второй ступени [10]. Выделение хлорбутилкаучука из пульпы, сушка и упаковка осуществляются по обычным схемам, принятым в промышленности синтетических каучуков [10].

Таким образом, жидкофазная технология получения хлорсодержащих каучуков представляет собой процесс, состоящий из нескольких стадий и не соответствующий современным требованиям по экологической безопасности производства [10].

К настоящему времени, в области исследования процессов галогенирования каучуков накоплен обширный опыт. Начало приоритетных исследований процессов галогенирования полимеров было положено работами, выполненными еще в 50-х – 60-х годах. Значительный вклад в развитие направления галоидной модификации эластомеров внесли работы таких советских учёных как А.А. Берлин [13], А.А. Донцов [12], Г.М. Ронкин [14-16], Ю.О. Андриасян [17,18].

Анализ патентной литературы по способам получения галобутилкаучуков показывает, что основным направлением патентования является прямое галогенирование бутилкаучука свободными галогенами (хлором или бромом), проводимое в углеводородных растворителях [8].

В рамках данного технологического направления возможны различные технические решения, заключающиеся в варьировании температуры модификации в широких пределах от 20 до 200 °С [19-26], подборе различных растворителей или их смесей, изменении порядка подачи галогенирующего агента при модификации, проведении обработки раствора бутилкаучука газообразным или жидким галоидом в две температурные стадии.

Кроме того, галогенирование бутилкаучука свободными галогенами по жидкофазной технологии осуществляется также в присутствии добавок с целью улучшения свойств галоидированного бутилкаучука и в присутствии окислителей с целью эффективного использования галогена. В качестве окислителей для

проведения модификации каучука применяются раствор H_2O_2 [27], персульфаты калия и аммония [28].

С целью улучшения свойств модифицированного каучука галоидирование проводят в присутствии следующих добавок:

- Ангидриды этиленовых ненасыщенных органических дикарбоновых кислот (малеиновый, хлормалеиновый) с целью повышения у вулканизатов сопротивления разрыву и диэлектрических свойств [27];
- Тиомочевина или ее производные позволяют получать каучук с улучшенными физико-механическими свойствами после теплового старения [8,29];
- Стабилизаторы (алифатические спирты, эфиры или их смеси) позволяют предотвратить снижение молекулярной массы полимера [30].

Известен метод получения ХБК путём хлорирования бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом в жидкой фазе при низких температурах (менее 50 °С) [8]. Реакция проводится в условиях, которые обеспечивают быстрое и интенсивное смешение взаимодействующих сред и поддерживают такое смешение достаточно длительное время. Это позволяет резко увеличить производительность процесса, повысить качество и стабильность полученного продукта. Также существует способ получения хлорбутилкаучука [31] путем обработки сырой крошки бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом в количестве до 8 мас. % в расчете на полимер с последующей нейтрализацией щелочью или сульфитом, промывкой водой, выделением целевого продукта водной дегазацией и сушкой.

Разработан способ галогенирования БК в водной дисперсии [32]. Способ заключается в приготовлении раствора БК в углеводородном растворителе (15-25%) и диспергировании этого раствора в воде в присутствии эмульгатора с последующим удалением растворителя. Полученный латекс в дальнейшем подвергается галогенированию. Латекс галоидированного БК используется непосредственно или каучук выделяется путем упарки и коагулирования. Для всех разновидностей технологии галоидирования каучуков процесс

галогенирования протекает по единому механизму реакции хлорирования сополимера изобутилена с изопреном - бутадиен-стирольного каучука (БС) с замещением атома водорода на атом хлора в изопреновых звеньях и образованием четырех возможных форм изомеров (**рисунок 2**) [33].

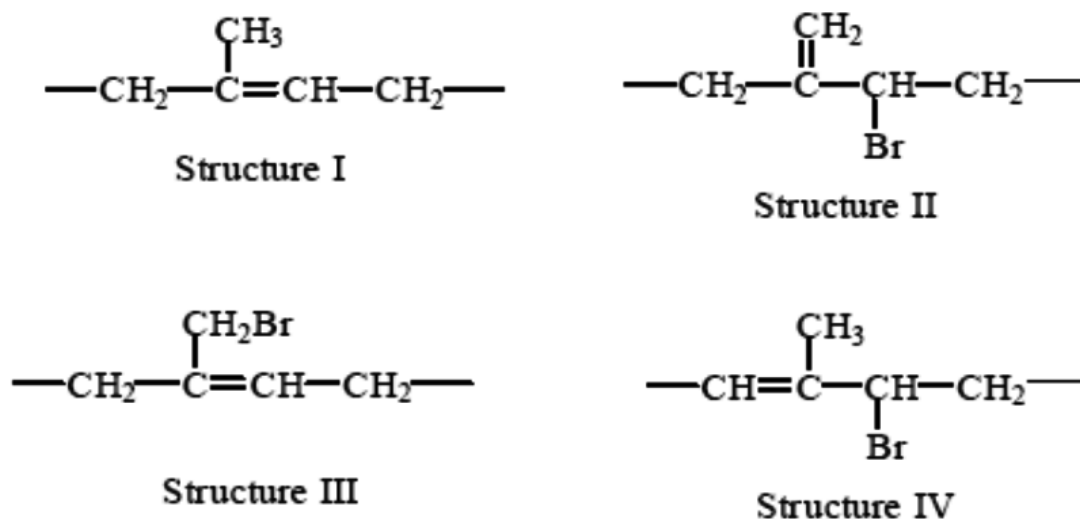


Рисунок 2. Структурные фрагменты бромбутадиен-стирольного каучука

Содержание этих структурных фрагментов (молярная доля) оценивается как I – 30-40%, II – 50-60%, III – 5-15% и IV – 1-3%.

Структурный фрагмент I (**рисунок 2**) является исходной формой и представляет собой непрореагировавшие изопрецилированные звенья, а структурные фрагменты II, III, IV (**рисунок 2**) - продукты присоединения галогена. Содержание структурных фрагментов I и II определяет вулканизационные свойства галобутадиен-стирольных каучуков, при этом структурный фрагмент II (экзо-галогеновая форма) является оптимальным для дальнейшего получения резиновых смесей и вулканизаторов на основе галобутадиен-стирольного каучука, т.к. при увеличении содержания экзо-галогенированной формы изопрецилированных звеньев увеличивается сопротивление процессу подвулканизации [33]. Атомы галогенов присоединяются в основном в α -положение к двойным связям изопрецилированных звеньев макромолекулы. Как следствие, подвижные в аллильном положении атомы хлора и брома получают способность участвовать в вулканизации. Этим объясняется повышенная скорость вулканизации галобутадиен-стирольных каучуков (особенно бромбутадиен-стирольного каучука), обуславливающая

их способность к совулканизации с ненасыщенными синтетическими каучуками [34].

Количество хлора, вводимое в полимер при галогенировании, зависит от исходной ненасыщенности каучука. Критическая концентрация, выше которой наблюдается деструкция полимера и ухудшаются эксплуатационные характеристики бутилкаучука, составляет около одного атома хлора на двойную связь в полимере [34].

В получаемых галобутилкаучуках реакционноспособными являются, как было сказано выше, атомы галогена в изопреновых фрагментах, однако помимо этого, повышается также реакционная активность двойных связей изопреновых звеньев, за счёт чего галобутилкаучуки обладают повышенной функциональностью [34,35].

ХБК обладает всеми ценными свойствами бутилкаучука: высокой газонепроницаемостью, озоностойкостью, стойкостью к атмосферным воздействиям, свето-, тепло- и химической стойкостью, отличной стойкостью к раздиру, истиранию и многократным деформациям, хорошими гистерезисными и диэлектрическими свойствами [9,12,36,37]. Вследствие хлорирования повышается скорость вулканизации, появляется способность к совулканизации с другими эластомерами, увеличивается теплостойкость резин вследствие образования термостабильных поперечных связей, снижаются остаточные деформации при сжатии, улучшаются динамические свойства резин в жестких условиях эксплуатации [9,10,12,36,37].

ХБК, в основном, применяется для изготовления гермослоя шин, отличающегося высокой ходимостью. Также он используется в обкладочных резинах на основе каучуков общего назначения, варочных камерах, транспортерных лентах, боковинах радиальных шин, при гуммировании химической аппаратуры, для производства пробок в фармацевтической промышленности и т.д. [36]. Большое практическое значение имеет совместимость и совулканизуемость ХБК с другими каучуками, что позволяет получать резины с требуемым комплексом свойств [38].

Приведенные примеры использования промышленных технологий галоидирования бутилкаучука и большое количество других сходных известных технических решений, характеризуются рядом общих недостатков, главные из которых следующие:

- Применение в качестве галоидирующих агентов химически агрессивных соединений, требующих при работе повышенных мер безопасности и предполагающих использование дорогостоящих устойчивых в агрессивных средах материалов;
- Многостадийность и длительность процесса.

Недостатки, связанные с использованием агрессивных галоидирующих агентов, в значительной степени преодолеваются использованием технологии, основанной на твердофазной механохимической галоидной модификации. Так в конце 90-х годов прошлого века ученые и специалисты Московской академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Научно-производственного объединения фирм «L Поликров» и Московского шинного завода разработали альтернативную технологию получения хлорсодержащих каучуков - технологию твердофазной механохимической галоидной модификации [39-42]. Галогенирование БК в твердой фазе заключается в смешении каучука с твердым галогенирующим агентом при нагревании в течение заданного времени [32, 43, 44]. Твердофазное галогенирование, несмотря на ряд существенных достоинств, имеет также и недостатки, которые препятствуют его полномасштабному промышленному использованию, как, например, трудность получения однородного продукта [45,46].

1.2. Механохимическая галоидная модификация

Характерной особенностью полимеров, в частности эластомеров, является возможность инициирования химических реакций в поле воздействия

механических сил. Благодаря большой длине макромолекул суммарная энергия межмолекулярных взаимодействий элементарных звеньев в полимере может превысить энергию химической связи в цепи. По этой причине механические напряжения (сдвиговая деформация при перемешивании) могут вызвать как разрыв химических связей, приводящий к деструкции макромолекулярных цепей с образованием свободных радикалов (или ионов), так и к химической активации функциональных групп деформируемого полимера.

В первом случае процесс механохимических превращений полимера, завершающегося образованием радикалов, называют механодеструкцией, а процесс активации функциональных групп полимера (без разрушения макромолекулярной цепи полимера) - механоактивацией.

По направленности превращений и конечным результатам механохимические процессы можно подразделить на следующие типы реакций:

1) механодеструкция - линейная, сопровождающаяся образованием линейных макроцепей, снижением молекулярной массы и полидисперсности, и разветвленная, сопровождающаяся межцепным обменом с образованием разветвленных фрагментов;

2) механоструктурирование - сшивание макрорадикалами в результате межцепного обмена фрагментов механокрекируемого полимера с образованием фрагментов сеток - частичек микрогеля [47];

3) механосинтез с образованием гомополимеров и сополимеров, начиная с димеров, олигомеров и заканчивая высокомолекулярными соединениями, в системах: полимер - полимер, полимер - мономер (газообразный, жидкий или твердый), полимер - наполнитель, мономер - механоинициатор, ионный кристалл мономера [47];

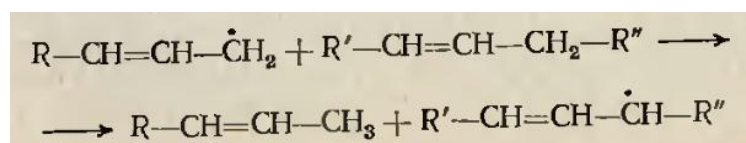
4) механоактивация химических процессов разложения, замещения, присоединения и т. д., которые отличаются от механодеструкции и механосинтеза тем, что механические силы не инициируют процесс, а только снижают энергию активации в соответствии с затратами механической энергии. Можно различать следующие виды механоактивации: параллельную при действии механических

сил на компоненты реакции и последовательную, или постактивацию, когда эффект механической обработки проявляется при последующем взаимодействии с химическим реагентом [47].

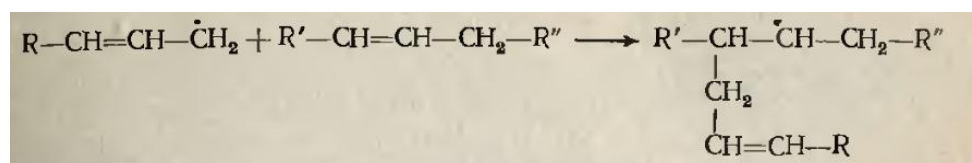
Под влиянием механических воздействий различной природы большинство линейных и сшитых полимеров разрушает с разрывом химических связей и образованием свободных радикалов (в том числе, долгоживущих) [48-54], которые могут взаимодействовать друг с другом, а также с цепями и поперечными связями полимера, в частности могут вступать в рекомбинационные превращения такие как сшивание и деструкция, образование ненасыщенных связей, образование полярных групп и т.п. [2, 5, 47, 55, 56]. Образование свободных макрорадикалов является первой ступенью механохимического процесса, но общий конечный результат превращений зависит от направления последующих вторичных реакций свободных макрорадикалов [57]. Структура первичных радикалов определяется характером воздействия на полимер. Возникновение радикалов во многих случаях сопровождается изменением структуры и свойств полимерной цепи: появляются новые функциональные группы, падает молекулярный вес, возникают сшивки между молекулами, изменяется вторичная структура полимера и т.д.

Возникающие при механическом воздействии радикалы способны принимать участие в химических реакциях, свойственных алкильным и алкенильным радикалам [2, 5, 47, 58]. В частности, они могут взаимодействовать с молекулами эластомера по следующим реакциям:

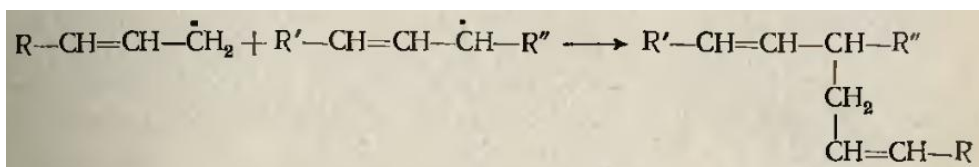
а) отрыв водорода от другой молекулы:



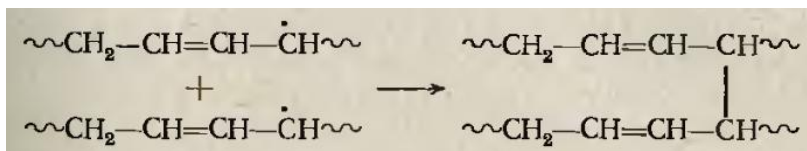
б) присоединение к двойной связи (в случае диеновых эластомеров):



в) присоединение полимерного радикала по месту отрыва водорода:



г) рекомбинация полимерных радикалов, возникших в результате отрыва водорода, с образованием тетрафункциональной поперечной связи:



Схематически механохимический процесс может быть представлен как совокупность следующих элементарных реакций:

1. зарождение реакционной цепи (возникновение свободного макрорадикала);
2. её рост и развитие цепного процесса в разных направлениях, которые зависят от следующих условий: температуры, строения макрорадикалов, природы среды;
3. её обрыв и образование конечных стабильных продуктов механохимических превращений полимера.

Эта совокупность реакций, в сущности, типична для любого цепного процесса и отличается от других свободнорадикальных процессов в основном способом инициирования [47]. В ряде случаев механическое воздействие на эластомер инициирует химические реакции с низкомолекулярными соединениями, в том числе реакции получения привитых и блоксополимеров [5]. Механохимические процессы протекают в различных условиях переработки и эксплуатации эластомеров и имеют очень большое практическое значение [2, 5, 47, 58].

Механодеструкция

Протекание химических реакций в полимерах при действии механических напряжений характерно для условий переработки полимеров [59]. При механическом перемешивании полимеров (на вальцах, в смесителях, в экструдерах и др.) происходит разрыв химических связей в макромолекулах и в результате инициируются химические реакции [59]. Механические воздействия

на низкомолекулярное вещество разрушают слабые физические взаимодействия между молекулами, которые с легкостью пересиливаются механическими силами [59]. Однако в случае полимеров, имеющих макромолекулярную структуру, общая энергия слабых физических взаимодействий между звеньями макромолекул оказывается больше энергии химических связей макромолекулярной цепи. Тогда механическое напряжение, которое было приложено к полимеру, будет рвать более слабые связи (химические связи в макромолекуле) и именно так под влиянием физического воздействия происходит химический разрыв связи макромолекулы. Механодеструкция будет проходить до тех пор, пока общая энергия физических межмолекулярных взаимодействий звеньев макромолекулярной цепи не окажется равной энергии химической связи в цепи. Тогда механическое напряжение будет преодолевать эти физические взаимодействия и молекулы начнут смещаться друг относительно друга без нарушения их химической структуры [59].

Вместе с разрывом основной цепи макромолекул при механическом воздействии могут рваться и химические поперечные связи в сетчатых структурах полимеров. Здесь механодеструкция приводит к образованию обрывков сетчатых структур, которые уже могут растворяться в растворителях полимеров [59].

Таким образом, механодеструкция приводит к снижению молекулярной массы полимера до некоторой величины, причем это значение молекулярной массы определяется соотношением суммарной энергии физических межмолекулярных взаимодействий и энергии химической связи в цепи [59]. Молекулы меньших размеров не подвергаются механодеструкции и участвуют в простом механическом перемешивании [59].

К основным следствиям механодеструкции относятся: снижение молекулярной массы и изменение ММР эластомеров, образование свободных радикалов, образование новых концевых групп и изменение спектральных характеристик эластомеров, изменение конформации и конфигурации эластомеров и др.

Механоактивация

Под механоактивацией, в узком смысле этого термина, условно следует понимать любое ускорение или повышение эффективности химических или иных (например, физико-химических) процессов при механических воздействиях [47]. Увеличение валентных углов в главной цепи, их уменьшение между заместителями, искажение, как и всякое нарушение равновесия, должно привести к возникновению напряженного, активного состояния. Повышение химической активности органических соединений по мере увеличения деформации валентных углов позволяет предположить аналогичный рост химической активности (в том числе и склонности к разрыву связей при действии химических реагентов) [47]. Постепенное увеличение межатомных расстояний вплоть до величин, соответствующих разрыву, по всей вероятности, также снижает устойчивость связей к внешним воздействиям, т. е. активирует их [47]. Увеличение межатомного расстояния и деформация валентных углов вызывают активацию молекулярной цепи, что приводит к понижению энергетического порога вступления функциональных групп макромолекул полимера в реакцию с различными акцепторами при воздействии механических напряжений [47].

1.2.1 Механохимическая галоидная модификация, инициированная сдвиговыми нагрузками

Механохимическая галоидная модификация, инициированная сдвиговыми нагрузками, основана на твердофазной модификации исходных каучуков хлорсодержащими органическими модификаторами, являющимися экологически безопасными в процессе осуществления ГМ. Ее отличительная особенность – простота осуществления основного процесса получения хлорсодержащего каучука и его экологическая безопасность [7].

При изучении технологии твердофазной механохимической модификации [38, 57] было установлено, что при проведении процесса модификации в зависимости от температуры в фазе каучука, совмещенного с галоидсодержащим модификатором при переработке в режиме саморазогрева в двухроторном резиносмесителе (температура перерабатываемого полимера от 20 °С до 130°С), протекают три типа химических процессов:

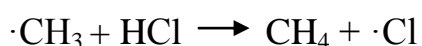
1. При температуре от 20 до 120 °С протекает реакция деструкционной теломеризации. Верхняя пороговая температура проведения процесса 120°С соответствует температуре дегидрохлорирования хлорсодержащего модификатора M1 ($C_{30}H_{38}Cl_{24}$) [57].

В качестве телогена в реакции деструкционной теломеризации выступает галоидсодержащий модификатор, представляющий собой хлорсодержащий предельный углеводород. Необходимо отметить, что в случае классической реакции теломеризации, открытой американским химиком М. Харашем в 1945 году [60], в роли телогена выступают полигалогенпроизводные метана (CH_2Cl_2 , CCl_4 , $CHCl_3$ и др.). В качестве источника радикальной среды М. Хараш рассматривал перекиси [60]. Образовавшиеся радикалы способны осуществлять радикальную цепную полимеризацию непредельных соединений типа алкенов до образования теломеров.

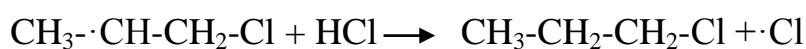
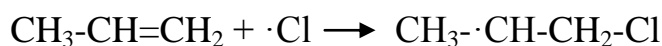
В случае механохимической галоидной модификации при температурах до 120°С в реакции деструкционной теломеризации телогеном могут являться полигалогенпроизводные предельных углеводородов метанового ряда, такие как $C_{30}H_{38}Cl_{24}$ (модификатор M1) или $C_{10}H_{15}Cl_{17}$ (модификатор M2). В общей форме эти соединения можно представить как R_MCl_x . Макрорадикалы каучука, образующиеся в процессе механодеструкции при переработке полимера в резиносмесителе, инициируют радикальный распад представленных выше хлорсодержащих модификаторов M1 и M2, которые в дальнейшем способны взаимодействовать с макромолекулами каучука по механизму цепного радикального галогенирования [60], что завершается образованием галогенсодержащего каучука [57].

2. Второй тип реакций модификации протекает при температурах 120°C и выше. В случае применения хлорсодержащих модификаторов (совмещенных с каучуком) начинается реакция дегидрохлорирования. Если в полимерной среде присутствуют радикалы, которые могут образовываться при термодеструкции каучука или частичной механодеструкции, в зависимости от типа каучука, то выделившийся хлороводород взаимодействует с двойной связью макромолекул каучука в соответствии с эффектом Хараша [60]. Данный эффект был открыт М. Харашем в 1938 г. и называется «перекисный эффект Хараша». Суть данного эффекта заключается в том, что в присутствии радикальной среды, реакция гидрохлорирования непредельных соединений приобретает радикальный характер вместо ионного. Таким образом, изменение условий реакции изменяет ее механизм и приводит к образованию иных конечных продуктов реакции.

Инициирование реакции:



Цепная реакция:



В случае механохимической галоидной модификации в двухроторном резиносмесителе в режиме саморазогрева, выделившийся при дегидрохлорировании хлороводород гомолитически расщепляется на атом хлора и атом водорода. Образовавшийся атом хлора, взаимодействуя с механически или термически активированными макромолекулами каучука, приводит к образованию хлорсодержащего каучука [57].

3. Если в полимерной среде не присутствуют радикалы, то реакция гидрохлорирования каучука, имеющего двойные связи, протекает в соответствии с правилом Марковникова, т.е. по механизму электрофильного присоединения [57].

Технологическая схема осуществления твердофазной механохимической галоидной модификации представлена на **рисунке 3**.

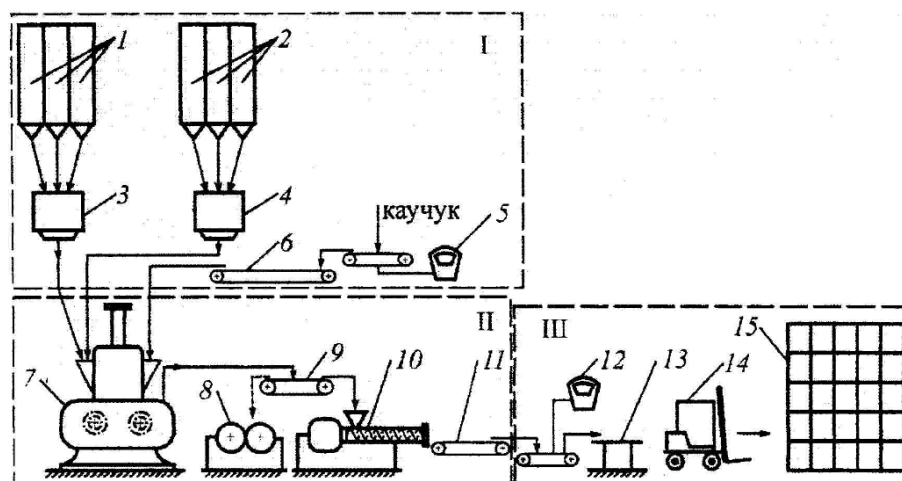


Рисунок 3. Технологическая цепочка технологии твердофазной галоидной модификации: I – узел навески; II – узел галоидной модификации; III – узел упаковки и складирования полученного продукта [26]

Каучук подается на узел навески, где осуществляется его нарезка и взвешивание. Затем навеска каучука по транспортеру (6) подается в резиносмеситель (7), сыпучий хлорсодержащий модификатор из бункеров (1 или 2) через дозаторы (3 или 4) также подается в резиносмеситель (7). После осуществления процесса галоидной механохимической модификации, полученный хлорсодержащий каучук подается на вальцы (8) или червячную машину с гранулирующей головкой (10). Далее полученный продукт по транспортерной ленте (11) подается на взвешивание и упаковку. Упакованный продукт транспортируется на склад (15) [38].

Способ механохимической твердофазной галоидной модификации, инициированный сдвиговыми нагрузками, позволил значительно усовершенствовать технологию галоидирования эластомеров за счет сокращения количества стадий, ускорения процесса, а также повышения уровня технологической и экологической безопасности производства, однако ему свойственны следующие недостатки:

- Эффективное перемешивание вязкой массы эластомера требует больших энергозатрат;

- Трудность получения однородного продукта;
- Процесс сопровождается саморазогревом реакционной массы, поэтому требуется строгий контроль процесса и применение, в случае необходимости, мер для охлаждения смесительного оборудования;
- Данный способ ограничен по содержанию галогена в модифицируемых каучуках.

1.2.2 Механохимическая галоидная модификация эластомеров в растворе галогенсодержащего углеводорода, инициированная давлением набухания

Механохимическая галоидная модификация под воздействием давления набухания является аналогичной по химической сущности процессу механохимической твердофазной галоидной модификации в резиносмесителе. Из литературных источников [38,47] известно, что давление набухания, возникающее при взаимодействии полимера с растворителем, способно вызывать в полимерной фазе механохимические превращения аналогичные тем, которые протекают при переработке полимера (эластомера) на смесительном оборудовании (резиносмеситель, вальцы и др.).

В ранее проведенных исследованиях Н.К. Барамбойма [47] и Ю.О. Андриасяна [38] было обнаружено и доказано, что при воздействии давления набухания протекают процессы механодеструкции и механоактивации. Одним из основных следствий протекания механодеструктивных процессов в полимере является образование свободных радикалов [47].

В работах [61,62] методом ЭПР спектроскопии было установлено, что в процессе набухания натурального каучука (НК) в органическом растворителе (бензоле) вследствие протекания механохимической деструкции происходит процесс образования макрорадикалов каучука. Далее при изучении механизма механохимической галоидной модификации с применением метода ЭПР было исследовано изменение концентрации радикалов в системе, где в качестве

инициатора радикального расщепления модификатора были использованы макрорадикалы каучуков, образовавшихся вследствие их набухания в бензоле. В результате изучения спектров ЭПР в системах каучук + 10%-й раствор модификатора в бензоле было установлено изменение концентрации радикалов во времени. Таким образом, в работе было показано, что макрорадикалы каучука \dot{R}_K , образовавшиеся в процессе механодеструкции при набухании эластомера в растворителе, инициируют радикальный распад галоидсодержащего модификатора $C_{30}H_{38}Cl_{24}$.

На основании работ В. А. Каргина [63] и А. А. Тагер [64] набухание рассматривается как процесс взаимного растворения высокомолекулярного вещества и дисперсной среды. Особенность растворения полимера состоит в том, что смешиваются компоненты, размеры молекул которых различаются в тысячи раз: отсюда и разная подвижность молекул [64]. Подвижность молекул низкомолекулярной жидкости очень велика. При соприкосновении полимера с низкомолекулярной жидкостью ее молекулы начинают быстро проникать в фазу полимера, а огромные макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя: прежде чем раствориться, высокомолекулярный полимер набухает [64].

При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости (или ее пара) проникают между элементами структуры полимера, вызывая межструктурное набухание, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы (внутриструктурное набухание). Следовательно, процесс набухания — это сорбция (поглощение) низкомолекулярного вещества полимером, сопровождающаяся увеличением его массы, объема и изменением структуры.

Процесс набухания несшитого каучука является неограниченным набуханием, т.е. это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение [64]. Набухший полимер, представляющий собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, какое-то время сосуществует со слоем чистой низкомолекулярной жидкости. Через некоторый промежуток времени, когда цепи полимера уже достаточно раздвинуты, они начинают медленно диффундировать в

растворитель. По истечении некоторого времени концентрации обоих слоев делаются равными - слои сливаются, образуя однофазную гомогенную систему [64].

Для определения давления набухания полимеров были использованы различные подходы: осмометрия, определение объема набухания при заданном давлении, определение давления набухания при заданном конечном объеме и др. [65-92]. Величина давления набухания несшитого каучука зависит от природы полимера, степени его «псевдосшитости» (наличие узлов, переплетений, перепутываний макромолекул), фазового состояния, степени кристалличности и распределения кристаллических образований в объеме. Понятие «псевдосшитости» эластомеров рассматривается в литературе как сетка зацеплений, или физическая сетка [93,94]. Узлами физической сетки являются зацепления, т.е. образования топологической, энтропийной природы [95].

В работе [96] с помощью метода мультиквантовой ЯМР-спектроскопии при анализе молекулярной подвижности полимерных цепей в сшитых эластомерных системах было установлено наличие сигналов от несшитых компонентов полимерной цепи, формируемых такими дефектами сетками, как зацепления и оборванные цепи. Доказательством наличия узлов физической сшивки (топологических узлов) в структуре полимера считают факт их фиксации при сшивании линейных полимеров [97]. При достаточно высокой степени сшивания общее число узлов, определенное физическими измерениями, превышает число узлов, рассчитанных из условий химического эксперимента, на величину, которая, как полагают, соответствует числу зацеплений (топологических узлов), имевшихся в несшитой системе [98]. Этот факт подтвержден экспериментально для ряда полимерных систем, а также методом компьютерного моделирования [99-101].

Рассматривая все эти явления, можно отметить, что все они свидетельствуют о дискретном характере поглощения растворителя каучуком, связанным с различными неоднородностями его структуры. Неоднородность процесса переноса растворителя в структуру каучука приводит к возникновению

градиентов скоростей поглощения, что вызывает образование напряжений в макроцепях на границе этих микрообластей. Но и вне этих областей при наличии «псевдосшитости» при скорости поглощения растворителя, превышающей время, необходимое для распутывания петель и зацеплений между макромолекулами, возникают перенапряжения в растягиваемых при набухании областях, которые приводят к появлению механических напряжений в макроцепях и механодеструкции [47].

Набухающее тело может оказывать большое давление на препятствия, мешающие увеличению объема этого тела, при набухании каучук увеличивается в объеме в 10-15 раз. Давление набухания эквивалентно внешнему давлению, приложение которого могло бы остановить увеличение объема набухающего полимера и его значения могут составлять от 3 до 300 МПа в зависимости от природы полимера [84].

В работе [102] с помощью фотохромной реакции спиропиранов были качественно обнаружены механические напряжения, образующиеся во время набухания сшитого полиметилметакрилата в различных растворителях. Механофоры *spirouran* (SP) использовались для изучения возникающих механических сил в полимерах, в том числе и эластомерах, в растворах и твердом состоянии [103-108]. Механохромизм спиропиранов осуществляется при оказании давления на соединения [109]. В полимерах, содержащих ковалентно связанные молекулы этих веществ, окрашивание достигается за счет нарастания механического напряжения в полимере. Механическое воздействие вызывает в молекуле спиропирана (SP) внутримолекулярное электроциклическое превращение. Разрыв C—O-связи в спиро-форме (SP) приводит к образованию открытой мероцианиновой (MC) структуры, обладающей сильным оптическим поглощением в видимой области спектра (**рисунок 4**).

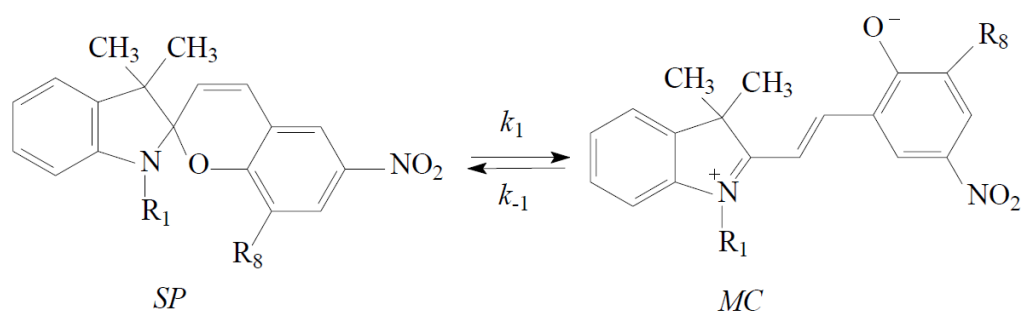


Рисунок 4. Химическая структура механофора спиропирана (SP) и превращение в его открытую флуоресцентную конформацию мероцианина (MC) под воздействием механического воздействия [102]

Принципиальная схема качественной реакции представлена на **рисунке 5**.

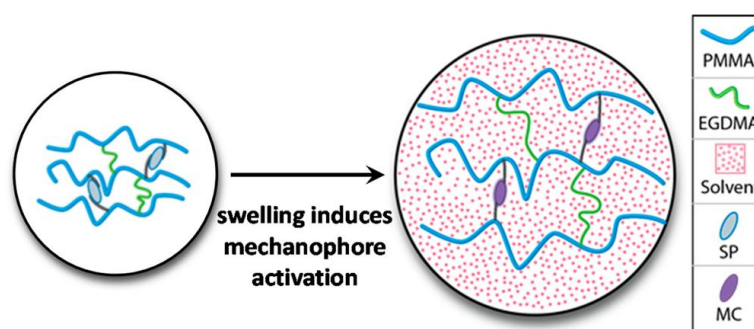


Рисунок 5. Схема реакции активации механофоров при механическом воздействии, вызванного набуханием полимеров в растворителе [102]

Таким образом было качественно установлено, что механическое воздействие на полимер осуществляется давлением, возникающим при набухании данного полимера в растворителе.

Механохимическая галоидная модификация в растворе галогенсодержащего модификатора под воздействием давления набухания имеет схожий механизм с известным эффектом ω -полимеризации, при котором инициирование полимеризации происходит в макроцепях, подвергаемых механокрекингу при набухании в собственном мономере [110,111].

В работе [112] ω -полимеризация рассматривается как цепной механохимический процесс. Инициирование и развитие процесса ω -полимеризации обусловлено образованием и авторазмножением активных макрорадикалов в результате механических разрывов трехмерной сетки ω -полимера под действием давления набухания. В ходе процесса со-полимеризации давление набухания растягивает уже сформировавшуюся полимерную сетку и вызывает разрыв некоторых механически напряженных молекулярных цепей. Каждый разрыв рождает два новых привязанных к сетке активных макрорадикала, которые включаются в процесс роста полимерных цепей [112]. Однозначное подтверждение факта генерирования и размножения радикальных центров под воздействием давления набухания при ω -полимеризации было получено в следующих работах [112-116]. В работе [117] были подробно показаны основные закономерности спонтанной прививки этилакрилата к макромолекуле шерсти и хлопка при их набухании в воде. В работах [117,118] было доказано на различных мономер-полимер системах образование блок сополимеров под воздействием давления набухания.

Существенным отличием рассмотренного выше эффекта ω -полимеризации от механохимической галоидной модификации является необходимость первичной инициации процесса полимеризации. Механохимическую галоидную модификацию можно рассматривать как самоиницирующийся процесс под воздействием давления набухания.

1.3 Применение каучуков, полученных по технологии механохимической галоидной модификации в растворе галогенсодержащего углеводорода

В отличие от жидкофазной технологии галоидной модификации эластомеров и ее модификаций, а также твердофазной механохимической галоидной модификации, согласно которым галоидированный полимер получают в твердом состоянии, технология механохимической галоидной модификации в растворе галогенсодержащего углеводорода позволяет получать галоидированный полимер

в виде маловязкого раствора. Это является важным технологическим преимуществом, поскольку полученный продукт может далее непосредственно быть использован как основа для получения комплексных композиционных составов, используемых в качестве защитных эластомерных покрытий, резиновых клеев и эластомерных составов для создания резинотканевых пневмоконструкций и других объектов.

1.3.1 Применение в качестве защитных покровных материалов

Диапазон использования защитных материалов и покрытий в настоящее время довольно широк. Существующие защитные материалы различаются как по назначению, свойствам, так и по содержанию основных ингредиентов. Большинство используемых защитных материалов и покрытий представляют собой довольно сложные полимерные композиции. Использование различных каучуковых композиций в технике защиты от коррозии началось еще в прошлом веке [119]. Использование в составе композиций каучуков различной природы позволяет регулировать реологические, физико-химические и физико-механические, адгезионные и диэлектрические свойства и т.д. [120].

Разработка универсальной полимерной композиции нового поколения как основы защитных материалов (ЗМ) многоцелевого назначения, имеет на данный момент важное практическое значение. Анализ показал, что для создания защитных покрытий широко используются эластомеры в качестве основы, и свойства защитных покрытий в основном зависят от свойств применяемых эластомеров. Однако, несмотря на все ценные свойства предложенных на данный момент решений, они обладают рядом недостатков:

- гуммировочные составы, исходным сырьём для которых служат каучуки полиолефинового типа, а именно СКЭП (синтетический каучук этиленпропиленовый), БК (бутилкаучук), СКД (каучук синтетический цис-бутадиеновый), хлоропреновые каучук, СКИ-3 (синтетический каучук изопреновый), нитрильные каучуки и др. [121].

Один из недостатков гуммирования сопряжен с высокими энергозатратами, а обкладывание листовым материалом затруднено при защите конструкций сложной конфигурации. Кроме того, указанные способы защиты являются весьма трудоемкими в исполнении;

- защитные покрытия на основе полибутадиенуретановых каучуков в виде жидких гуммировочных составов имеют неопредельную углеводородную основу и, в связи с этим, недостаточно атмосферостойкие, быстро стареют под воздействием ультрафиолета и не выдерживают даже кратковременного контакта с минеральными маслами и другими нефтепродуктами [122];
- защитные покрытия на основе полиуретанового каучука не обладают собственной адгезией к металлу; необходимо дополнительное использование адгезива для крепления покрытия к субстрату. Кроме того, к недостаткам покрытий на основе полиуретанового каучука относятся длительная вулканизация покрытия для приобретения оптимальных физико-механических свойств (14 суток) и недостаточная термостойкость. При работе с полиуретановым каучуком огромное внимание уделяют степени чистоты растворителя (в качестве растворителей используют метилэтилкетон и циклогексанон). При горении полиуретановых покрытий выделяются особо токсичные газы, включая оксид углерода и цианистый водород [123]. Защитным покрытиям на основе полиуретанового каучука посвящены следующие обзоры [124-129];
- покрытия на основе хлоропреновых каучуков (наиритов), в особенности антикоррозионные покрытия на основе деструктированного масляного и дисперсного наиритов, обладают пониженной прочностью и масло- и водостойкостью. Необходимо предварительно грунтовать защищаемую поверхность, также данные

покрытия не рекомендовано применять при ударных нагрузках и нагрузках на разрыв [129];

- покрытия на основе бутадиен-стирольных каучуков (БСК) полностью лишены эластических свойств [129];
- покрытия на основе полисульфидных каучуков (тиоколов) несмотря на высокую стойкость к морской воде, маслам, бензину, недостаточно стойки к кислотам и щелочам [129];

Так же для создания защитных покрытий широкое применение нашли композиции на основе:

- силоксановых каучуков [129];
- хлорсульфированного полиэтилена для применения в антикоррозионной технике, изготовления резинотканевых материалов, защиты железобетона и строительных конструкций [130-133];
- водных дисперсий и эмульсий каучуков и латексов (на основе латекса БНК-26, бутадиен-стирольных латексов, эмульсионных покрытий на основе СКЭПТ-60, СКИ-3/БСК, акриловых латексов) [134-143];
- акрилатных каучуков [144,145];
- фторкаучуков (для защиты резиновых поверхностей от действия агрессивных сред) [146,147];
- полиизобутилена (озоностойкие покрытия для защиты резин на основе НК, СКИ-3 и бутадиен-нитрильных каучуков) [148];
- жидкого эбонитового состава в качестве антикоррозионного защитного покрытия [149].

1.3.2 Применение в качестве резинового клея для создания резинотканевых материалов

Для изготовления тканей с эластомерным покрытием применяют резины на основе натурального и синтетических каучуков: бутадиеновых, изопреновых,

бутадиенстирольных, этиленпропиленовых, акрилатных, бутадиеннитрильных, хлоропреновых каучуков, бутилкаучука, хлорсульфированного полиэтилена. Хорошо себя зарекомендовали покрытия на основе силиконовых каучуков, а также резины на основе комбинаций каучуков [150]. Однако независимо от свойств самого полимерного покрытия или ткани, никакие комбинации этих компонентов не дают совокупности всех необходимых свойств, т.е. невозможно получить материал с покрытием, пригодным для всех областей применения. Поэтому выбор типа резины определяется наиболее оптимальным комплексом свойств для каждого конкретного применения [150].

Ткани с эластомерным покрытием, или эластомерно-тканевые материалы, относятся к классу эластичных композитов. Эластомерно-тканевые композиты имеют, как минимум, две составляющие: армирующая ткань и эластомерный слой. Свойства армирующего текстиля в материале отвечают за такие показатели, как прочность на разрыв и на раздир, прочность связи с полимерным покрытием (адгезию), деформационные характеристики под нагрузкой, модули растяжения и сдвига, стабильность размеров, стойкость к многократным деформациям, огнестойкость и теплостойкость, изменение прочности со временем под воздействием факторов окружающей среды, масса, прочность швов и др.

Эластомерный слой служит для защиты тканей от внешних воздействий, уменьшения проницаемости по отношению к газам и жидкостям, улучшения физико-механических свойств и др. Таким образом, эластомерно-тканевые материалы обладают комплексными свойствами силовой армирующей основы и эластичного покрытия. Лучшими растворителями для резиновых клеев с точки зрения технологических и эксплуатационных свойств являются ароматические и хлорсодержащие соединения, однако из-за токсичности их применение ограничено. Наиболее широко в клеях общего назначения используют Нефрас (преимущественно сорта С, с температурой кипения 80-120°C и минимальным содержанием ароматических углеводородов), этилацетат или их смеси. Широкое применение находят смеси этилацетата с Нефрасом в соотношении 2:1 или 1:1 (масс.). Для улучшения растворимости каучуков в состав этих смесей

дополнительно можно вводить толуол или метилэтилкетон, обеспечивая равное содержание растворителей в таких тройных системах (по массе) [150].

В рецептуре покрытий применяются каучуки различной природы. Выбор того или иного каучука зависит от требований, предъявляемых к тканям с покрытием. Составы на основе ХБК обладают рядом ценных свойств для создания резинотканевых пневмоконструкций: высокая газонепроницаемость, озоностойкость, стойкость к атмосферным воздействиям, свето-, тепло- и химическая стойкость, отличная стойкость к раздиру, истиранию и многократным деформациям, высокие гистерезисные и диэлектрические характеристики. Прочность связи резинового покрытия из БК с текстилем во многом зависит от химической природы текстильных материалов. С хлопчатобумажной основой она в 2-3 раза выше, чем с тканями из искусственных волокон [151].

Наилучшими результатами обладают резинотканевые композиции с применением текстильных материалов, обладающих высокими удлинениями и подвижностью нитей (перкаль, миткаль, капрон). Для создания материалов, обладающих низкой газонепроницаемостью рекомендуется применять составы малой концентрации с низким содержанием наполнителей [152,153].

1.4. Поверхностная модификация эластомерных композиционных материалов

Повышение ресурса резинотехнических изделий (РТИ) остается востребованной и актуальной проблемой современного материаловедения, благодаря их широкому использованию в качестве деталей промышленного и лабораторного оборудования, машин и механизмов. Возможное решение данной проблемы заключается в улучшении основных характеристик, определяющих ресурс РТИ: триботехнических (коэффициент трения, износостойкость), механических (прочность, относительные удлинение, деформация и др.) и химических (маслобензостойкость, сопротивление воздействию агрессивных сред) [154].

Возможны два подхода к повышению триботехнических и прочностных свойств резин: объемное и поверхностное модифицирование. Объемное модифицирование достигается за счет всевозможных добавок в «сырую» резину перед вулканизацией [155,156]. Однако эти добавки приводят к незначительным эффектам, при этом может наблюдаться снижение эластичности, прочности и других свойств.

Поверхностная модификация резин может осуществляться различными способами, как например, методом облучения в вакууме, нанесением восковых или полимерных композиций, обработкой поверхности резин различными химическими реагентами и другими способами [157]. Химическую поверхностную модификацию наиболее эффективно используют для резинотехнических изделий. Для повышения их износостойкости используют химическую обработку поверхности резин галогенированием. Еще в 1932 г. резины из натурального каучука было предложено обрабатывать четыреххлористым оловом [157].

Зачастую каучуки, стойкие к агрессивным воздействиям, например, фторкаучуки, не отвечают предъявленным к ним требованиям по другим показателям, в том числе по ценовым показателям. В этих случаях целесообразно использовать резины на основе каучуков общего назначения и с помощью поверхностной модификации повысить их стойкость к агрессивным агентам. Насыщение двойных связей в поверхностном слое резины из диеновых каучуков различными способами приводит к сильному увеличению их химической стойкости. Изменение полярности поверхностного слоя резин из НК и БНК в результате их обработки эфиром уксусной кислоты и щелочью резко уменьшает их набухание в растворителях [158]. Уменьшение на поверхности эластомера количества активных центров приводит к увеличению его химической стойкости [159]. Высокие физико-химические и эксплуатационные свойства галоидсодержащих полимеров (в том числе и фторкаучуков) [160,161] обусловили значительный интерес к применению фторирующих реагентов [162] для поверхностной модификации резинотехнических изделий. Среди них для

улучшения свойств резин наиболее широко применялись четырехфтористая сера [163], пятифтористая сурьма [163] и фтористые соединения азота [164], а также фториды галогенов. В результате модификации поверхности происходило повышение стойкости к топливам и растворителям, увеличивается износостойкость изделий [159]. Близкий по достигаемым характеристикам эффект получается при хлорировании и бромировании поверхности резин. Хлорирование поверхности резин осуществляется путем обработки изделия гипохлоритом натрия или хлором, что способствует увеличению его твердости, химической стойкости и повышению адгезии к полярным клеям [159]. Бромирование поверхности проводится составом, содержащим водорастворимый бромид металла [159]. В ряде работ [165-168] показана эффективность использования элементарного фтора для модификации поверхности полимерных материалов, в том числе резин. Сущность обработки заключается в размещении изделия в герметичном реакторе, выдержке в контакте с газообразным реагентом, вакуумировании для удаления продуктов реакции и непрореагировавшего фтора, доведение давления в реакторе до атмосферного и извлечении модифицированного материала [159].

Таким образом, в настоящее время существуют различные подходы к поверхностной модификации изделий из эластомеров. Однако, многие из перечисленных способов отличаются повышенной трудоемкостью, нежелательным наличием токсичных продуктов, выделяющихся в результате протекания различных химических реакций, сложным приборным оформлением и не всегда высоким уровнем улучшенных физико-химических свойств [159]. В связи с этим разработка нового метода поверхностной модификации резин является важной научной-исследовательской и практической задачей.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

2.1. Объекты исследования

2.1.1 Каучуки и резины

Бутилкаучук (БК-1675н)

Бутилкаучук (БК-1675) – продукт совместной полимеризации изобутилена и изопрена [169]. Бутилкаучук (БК-1675) изготовлен ПАО «Нижнекамскнефтехим» в соответствии с ТУ 2294-034-05766801-2002. Структурная формула бутилкаучука приведена на **рисунке 6**.

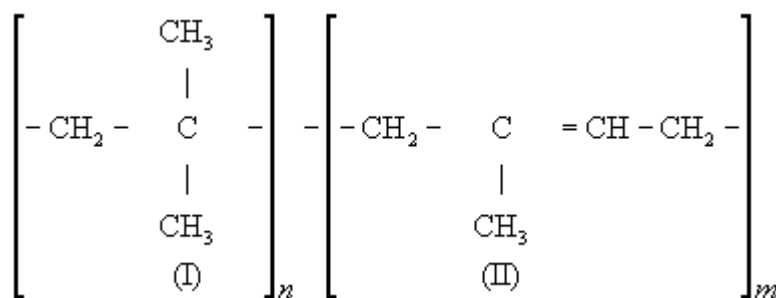


Рисунок 6. Структурная формула бутилкаучука

На основании литературных данных, посвященных изучению структурных особенностей эластомеров, получены основные параметры физической сетки полиизобутиленового каучука (**таблица 1**).

Таблица 1. Характеристики сетки полиизобутилена

Образец	Полиизобутилен
$M \times 10^{-3}$	632
Молекулярная масса полимерной цепи между зацеплениями ($M_e \times 10^{-3}$)	8
Число зацеплений (Z)	79 ± 5
Количество мономерных звеньев между зацеплениями	142

Основные технические характеристики БК-1675 приведены в **таблице 2**.

Таблица 2. Технические характеристики БК-1675

	БК-1675
Непредельность, % (мол.)	1,6± 0,2
Вязкость по Муни при 100 ⁰ С	75±5
Содержание, % золы, не более	0,4
Содержание, % железа, не более	0,025
Содержание, % меди, не более	0,0003
Содержание, % стеарата кальция, не более	1,2
Содержание, % противостарителя, не более	0,1-0,3

Ниже в **таблице 3** приведены основные физические свойства БК.

Таблица 3. Основные физические свойства БК

Плотность, кг/м ³	910
Температура стеклования, ⁰ С	От -67 до -70
Удельное объёмное электрическое сопротивление при 20-75 ⁰ С, Ом/м	10 ¹⁴
Диэлектрическая проницаемость	2,3
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 кГц – 1300 МГц	4×10 ⁻⁴ - 9×10 ⁻⁴
Параметр растворимости, (МДж/м ³)	16,6

Выпускаемые марки бутилкаучука для различных областей применения различаются между собой вязкостью по Муни, непредельностью, типом антиоксиданта, степенью чистоты. Эти каучуки используются в следующих областях:

- для шинной промышленности (автомобильные камеры, автокамеры для тяжелых условий эксплуатации, герметизирующий внутренний слой бескамерных шин);

- для РТИ (варочные камеры для изготовления покрышек, паропроводные рукава, транспортерные ленты, применяемые при высоких температурах, гуммирование химической аппаратуры, эксплуатируемой при температурах до 130°C, обкладка валов, изготовление кислотостойких перчаток, рукавов для перекачивания агрессивных агентов);
- в строительной отрасли (гидроизоляционные и кровельные материалы, нетвердеющие герметики);
- в других областях (прорезиненные ткани различного назначения, противогазные маски, антикоррозионные обкладочные резины, изделия для фармацевтической промышленности, изготовление латексов) [128].

Хлорбутилкаучук (ХБК-139)

Хлорбутилкаучук (ХБК-139) представляет собой продукт хлорирования бутилкаучука до содержания 1,1-1,4% хлора, присоединенного главным образом в α -положении к двойной связи изопренильных звеньев макромолекулы [169]. Хлорбутилкаучук (ХБК-139) изготовлен ПАО «Нижекамскнефтехим» в соответствии с ТУ 2294-096-05766801-2000. Хлорбутилкаучук применяется для использования в шинной и резинотехнической промышленности, для изготовления изделий медицинского назначения.

Структурная формула хлорированного бутилкаучука (ХБК-139) приведена на **рисунке 7** [32,170].

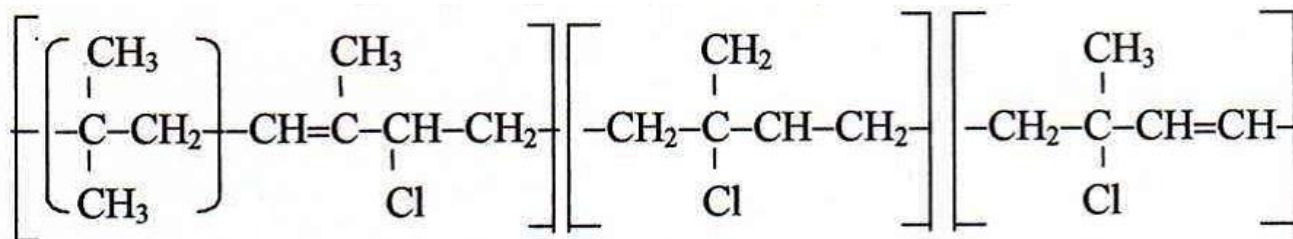


Рисунок 7. Структурная формула хлорированного бутилкаучука (ХБК)

Основные технические характеристики ХБК-139 приведены в **таблице 4**.

Таблица 4. Технические характеристики ХБК-139

Массовая доля хлора %,	1,10 — 1,40
Потеря массы при сушке, %, не более	0,7
Массовая доля золы, %, не более	0,5
Вязкость по Муни, усл.ед.	34 – 44

Фторкаучук (СКФ-32)

Фторкаучук (СКФ-32) является сополимером винилиденфторида и хлортрифторэтилена [169]. Фторкаучук (СКФ-32) изготовлен АО «ГалоПолимер» в соответствии с ГОСТ 18376-79 «Фторкаучуки СКФ-26 и СКФ-32. Технические условия». По стойкости к агрессивным средам, в том числе к бензину и различным маслам, фторкаучуки намного превосходят все другие нефторированные каучуки. Фторкаучуки СКФ-32 имеют очень высокую термическую стойкость (температура разложения фторкаучуков выше 300°C), растворяются в сложных эфирах, кетонах, набухают в ароматических углеводородах и некоторых других растворителях. Резины на основе фторкаучуков, имеют высокую химическую стойкость. По теплостойкости резины из фторкаучуков приближаются к полисилоксановым резинам, но значительно превосходят их по прочности, износостойкости, стойкости к маслам различного типа, бензину и другим органическим растворителям. Резины на основе фторкаучуков не воспламеняются, обладают отличными озоно- и погодостойкостью. Структурная формула фторкаучука СКФ-32 приведена на **рисунке 8**.



Рисунок 8. Структурная формула фторкаучука СКФ-32

Основные технические характеристики СКФ-32 приведены в **таблице 5**.

Таблица 5. Технические характеристики СКФ-32

Массовая доля влаги %,	0,15
Потеря массы при сушке, %, не более	0,20
Вязкость по Муни, усл.ед.	80-105

Стандартная резиновая смесь на основе натурального каучука (НК – SVR – 3L)

В **таблице 6** приведена рецептура резиновой смеси на основе НК. Смесь изготавливали на лабораторных вальцах. Вулканизацию данной резиновой смеси проводили при температуре 150⁰С в течение 10 минут. Приготовление смеси проводилось в соответствии с ГОСТ Р 54557-2011.

Таблица 6. Рецептура стандартной наполненной резиновой смеси на основе НК – SVR – 3L с режимом смешения.

№	Наименование ингредиентов	Содержание, масс.ч.
1	НК	100
2	Альтакс	0,6
3	ДФГ	3
4	Стеариновая кислота	1
5	Окись цинка	5
6	Тех. углерод П – 324	50
7	Сера	1
Всего		160,6

Резиновая смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК)

В таблице 7 приведена рецептура резиновой смеси, из которой были изготовлены образцы для проведения поверхностной галоидной модификации. Смесь изготавливали на лабораторных вальцах. Вулканизацию данной резиновой смеси проводили при температуре 150⁰С в течение 40 минут. Приготовление смеси проводилось в соответствии с ГОСТ Р 54556-2011.

Таблица 7. Рецептура стандартной наполненной резиновой смеси на основе БНК

№	Наименование ингредиентов	Содержание, масс.ч.
1	Бутадиен-нитрильный каучук (СКН-26)	100
2	Оксид цинка	3
3	Сера	1,50
4	Стеариновая кислота	1
6	Тех. углерод П – 324	40
7	ТВБС (N-трет-бутил-2-бензотиазолсульфенамид)	0,70
Всего		146,20

2.1.2. Растворители

Толуол (метилбензол)

Толуол (C₆H₅CH₃) - бесцветная жидкость с характерным запахом (ГОСТ 14710-78). Нерастворим в воде, растворим в ацетоне. Легко воспламеняется. По растворяющей способности подобен бензолу, однако в отличие от него не растворяет природные смолы шеллак и копал, а также сложные эфиры целлюлозы. В качестве основной добавки применяется в смесевых растворителях для растворения эпоксидных, виниловых и акрилатных полимеров, хлоркаучука [171].

Нефрас

Нефрас - бензин-растворитель для резиновой промышленности БР-1 «Калоша» (ГОСТ 443-76). Представляет собой легкокипящую фракцию деароматизованного бензина прямой перегонки малосернистой нефти. Относится к группе бензинов-растворителей [171]. Применяется при изготовлении клеев на основе НК, СКС, хлоропреновых и бутилкаучуков.

Метилэтилкетон (МЭК)

Метилэтилкетон (C_4H_8O) — химическое соединение класса кетонов, бесцветная легколетучая жидкость с запахом, напоминающим запах ацетона (ГОСТ 241831). Обладает всеми химическими свойствами, характерными для алифатических кетонов, используется как растворитель в органическом синтезе [171].

Тetraгидрофуран (ТГФ)

Тetraгидрофуран (C_4H_8O) - бесцветная, подвижная, легковоспламеняющаяся жидкость со специфическим запахом. Смешивается со многими органическими растворителями и водой.

1,1,2-Трифтор-1,2,2-трихлорэтан ($C_2F_3Cl_3$, хладон R113)

1,1,2-Трифтор-1,2,2-трихлорэтан — низший хлорфторуглерод, бесцветная прозрачная жидкость со слабым специфическим запахом (ГОСТ 23844-79). В воде не растворим, тяжелее воды. При нормальных условиях является стабильным малотоксичным веществом. 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан относится к группе галогеналканов - насыщенных алифатических фторсодержащих углеводородов, применяемых в качестве хладагентов и растворителей [46]. В данной работе 1,1,2-трифтортрихлорэтан выступает в качестве растворителя для модификатора фторпарафина ($C_{25}H_{32}F_{20}$).

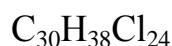
2.1.3. Модификаторы

Хлорсодержащий модификатор (хлорированный сквалан $C_{30}H_{38}Cl_{24}$)

Предельный хлорсодержащий углеводород $C_{30}H_{38}Cl_{24}$ (ХП-1100), содержание хлора 68%. Твердый хлорпарафин - порошкообразный продукт белого или желтого цвета. Хлорпарафины - трудногорючие вещества, невзрывоопасны и нетоксичны [11].

Технические характеристики хлорсодержащего модификатора $C_{30}H_{38}Cl_{24}$ приведены в **таблице 8**.

Таблица 8. Технические характеристики хлорсодержащего модификатора



Содержание хлора, %	$T_{пл}, ^\circ C$ не ниже	$T_{затв.}, ^\circ C$	Плотность при $20 ^\circ C$, $кг/м^3$
68 – 72	70	70 – 76	1600

Твёрдый хлорпарафин получают при хлорировании парафина в растворе четыреххлористого углерода в присутствии инициатора с последующим выделением продукта водной высадкой либо с помощью пленочного испарителя. Хлорпарафины хорошо растворимы в минеральных и смазочных маслах, хлорорганических растворителях, эфирах, кетонах и др., ограниченно растворимы в спиртах, ацетоне и бензоле и не растворимы в воде. Хлорпарафины совмещаются с каучуками, полиэфирными и алкидными смолами. Хлорпарафины применяются в качестве добавок в производстве самозатухающих пластических масс и аппретур. Пропитка тканей, бумаги, брезента, полимерных пленок препаратами на основе хлорпарафинов делает изделия не только огнебезопасными, но и гидрофобными и погодостойкими. Хлорпарафины также широко используют при изготовлении огнезащитных красок на основе перхлорвиниловой смолы, хлоркаучука и других полимеров [11].

Фторсодержащие модификаторы:

Фторпарафины с высоким содержанием фтора (фторированный пентакозан)



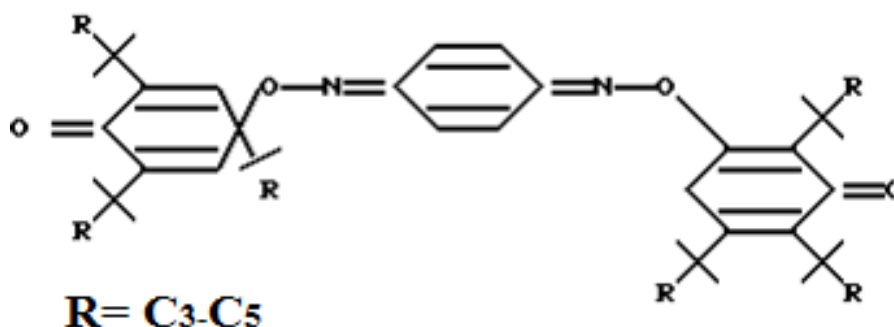
Фторированные парафины, представляющие собой соединения с частичным или полным замещением водорода на фтор, образуют самостоятельный класс материалов, находящий специальное применение. Фторпарафины относятся к низкомолекулярным фторуглеродным системам. Эффективны при создании протекторных, гидрофобных и трибологических покрытий материалов и изделий, получаемых простым втиранием, а также в качестве основы для лыжных мазей. В настоящее время промышленное производство товарных фторпарафинов марок ППУ-120, ППУ-180 осуществляет ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк» [172].

2.1.4. Вулканизирующая группа

Вулканизирующий агент (Хиноловый эфир)

Эфир хиноловый ЭХ-1 (0,0-Бис(1,3,5,-три-трет-бутил-4-оксо-2,5) – циклогексадиенил-п-бензохинондиоксим (рисунк 9). Эмпирическая формула – $C_{42}H_{62}N_2O_4$ Изготовлен в соответствии с ТУ 6-09-11-2151-94.

Рисунок 9. Структурная формула вулканизирующего агента (Хиноловый эфир)



Хиноловые эфиры производных п-хинондиоксима (ЭХ-1, ЭХ-2, ЭХ-10) нашли применение в качестве эффективных вулканизирующих агентов

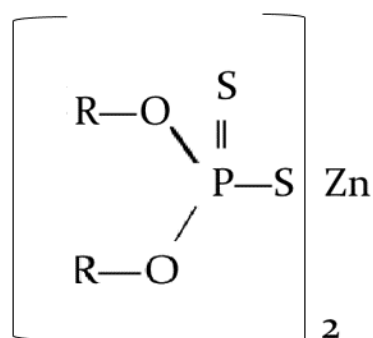
композиционных составов на основе непредельных каучуков [173]. Внешний вид – порошок от светло-желтого до темно-желтого цвета. Допускается зеленоватый оттенок [174].

Хиноловые эфиры (ХЭ) применяются для вулканизации бутилкаучука. Известно также использование ХЭ в качестве промоторов адгезии в клеях на основе хлоркаучуков для крепления резин к металлу [175]. Использование хиноидных вулканизирующих систем позволяет получить резины, стойкие к действию жидких агрессивных сред [176]. Использование в качестве вулканизирующих агентов хиноловых эфиров приводит к повышению устойчивости образцов к действию азотной и серной кислот [177-179].

Ускоритель вулканизации (Дитиофосфатный Квалакс Ц₁Т)

Квалакс Ц₁Т (рисунок 10) используется в качестве основного или вторичного ускорителя вулканизации различных каучуков. Обеспечивает широкое плато вулканизации. Особенно эффективен в условиях высокотемпературной вулканизации (в диеновых каучуках – до 190°C). Используется в рецептурах «зеленых» шин в качестве замены дифенилгуанидина.

Рисунок 10. Структурная формула ускорителя вулканизации (Дитиофосфатный Квалакс Ц₁Т)



В целом к преимуществам от применения дитиофосфатов в резинах относят:

- неспособность образовывать канцерогенные нитрозоамины (при использовании их вместо канцерогенных ускорителей);
- обеспечение стойкости резин к реверсии;

– обеспечение повышенной стойкости резин к старению [180].

Таблица 9. Технические свойства жидкого ускорителя вулканизации Квалакс Ц1

Наименование показателя	Квалакс Ц1
Внешний вид	Прозрачная жидкость от желтого до коричневого цвета
Массовая доля серы, %, не менее	15
Вязкость кинематическая при 100°С, сСт, не менее	6
Массовая доля цинка, %, не менее	8,8
Массовая доля фосфора, %, не менее	7,8

2.1.5 Текстильные материалы для создания резинотканевых материалов

Для создания резинотканевых материалов в данной работе были использованы следующие типы текстильных материалов: полиэфирный (лавсан), полиамидный (капрон) и хлопчатобумажный (кирза) текстильные материалы. Основные технические параметры представлены в **таблице 11** и **таблице 12**.

Таблица 11. Основные свойства волокон технического назначения

Волокна Свойства	Кажрон	Полиэфир	Кирза суровая
Плотность, г/см ³	1,14	1,36	810±20
Разрывная нагрузка, сн/текс	6,3-8,18	9,5	13
Удлинение при разрыве, %	14-22	14-22	10-25

Таблица 12. Стойкость волокон к действию химических веществ

Свойства	Кажрон	Полиэфир
Стойкость к воздействию света и атмосферы	Значительное разрушение при воздействии солнечного света	Мало воздействует в тени. Уменьшение прочности на прямом солнечном свете
Действие микроорганизмов	Стойкий	Стойкий

2.2. Методы исследования

В рамках выполнения данной работы применялись различные современные методы исследования с привлечением широкого спектра оборудования лаборатории физико-химии композиций синтетических и природных полимеров и центра коллективного пользования ИБХФ РАН, ЦКП РЭУ им. Г.В. Плеханова, кафедры химии и технологии переработки эластомеров МГУ (бывш. МИТХТ им. М.В. Ломоносова), а также ОАО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова». Основные расчеты, графики и диаграммы были выполнены с помощью программного обеспечения Microsoft Excel и ChemDraw.

2.2.1 Гель-проникающая хроматография (ГПХ)

С помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе высокого давления фирмы Waters 2414 (США) был проведен анализ молекулярно-массовых характеристик исходного образца БК, а также образцов БК после набухания при различных температурах. В качестве растворителя – элюента использовали тетрагидрофуран, скорость потока 1 мл/мин. Концентрация растворов образцов 1 мг/мл, объем вводимой пробы 100 мкл. Калибровку системы проводили по полистирольным стандартам. На основе проведенного исследования были получены данные среднечисленной молекулярной массы (M_n), среднемассовой молекулярной массы (M_w) и молекулярно-массового распределения (ММР) (M_w/M_n) [181, 182].

2.2.2 Определение содержания гель-фракции в эластомерах (золь-гель анализ)

Золь-гель анализ каучуков используется для получения информации о структуре сетки изучаемых эластомеров. Точную массу (~0,2 г) мелко нарезанного каучука помещают в мешочек. Мешочек с образцом взвешивают и помещают в колбу, содержащую 50 мл толуола. После суточной выдержки в

растворителе колбу с содержанием встряхивают в течении 2 часов. После этого мешочек с образцом извлекают из растворителя и высушивают до постоянной массы в термостате при 50 - 60 °С. Содержание гель-фракции рассчитывают, как отношение массы сухого остатка к первоначальной массе образца. Количество гель-фракции рассчитывают, как среднюю арифметическую величину из не менее трех показателей, отклонение которых от средней величины составляет не более 5%.

2.2.3 Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Регистрация ЭПР спектров свободных радикалов проводилась на ЭПР спектрометре Bruker EMX (Германия). Запись спектров проводили в следующих условиях: мощность СВЧ поля = 20,450 мВт, частота СВЧ поля – 9,423 ГЦ, амплитуда модуляции поля – 2 Гс и частота модуляции – 100 кГц. Образцы помещали в резонатор спектрометра в кварцевой ампуле [183]. Масса исследуемых образцов БК = 0,100 г. Используемый для анализа растворитель – толуол.

Исследование макромолекулярной подвижности в эластомерах с помощью метода спинового зонда проводилось методом ЭПР (метод спинового зонда) [184]. Для проведения исследований был взят стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил (ТЕМПО-1), который вводили в образцы из паров при 30°С.

Флуктуации локальных магнитных полей, вызванных вращательным движением радикала, приводят к изменению ширины линий и их положения в спектре ЭПР. Величина этих изменений зависит от интенсивности вращательного движения радикала, характеризующегося временем корреляции τ или частотой вращения $\nu = 1/\tau$ [185].

Время корреляции τ представляет собой время, за которое значение экспоненциальной функции корреляции, характеризующей скорость изменения магнитных взаимодействий в радикале, уменьшается в e раз. Такое уменьшение,

как правило, осуществляется за время поворота частицы на угол $\pi/2$. Анализ ширины линий спектра такой частицы (спиновой метки) дает возможность изучать вращательные и трансляционные движения спин-меченых макромолекул и их сегментов в блоке и растворах [185]. Если парамагнитная частица не присоединена химически к макромолекулам, а распределена в полимере или его растворе, то она играет роль парамагнитного зонда – датчика информации о микроструктуре и молекулярной подвижности полимерной матрицы [185]. Если полимер структурно неоднороден, то радикалы-зонды, находящиеся в различных по структуре участках полимера, дают различающиеся спектры [185]. На этом основано применение метода для исследования микрогетерофазности полимеров и их структурной неоднородности в твердой фазе и растворе.

Вращательную подвижность зонда определяли по времени корреляции τ_c , используя формулу:

$$\tau_c = 0,65 \cdot 10^{-10} \left(\sqrt{\frac{I_+}{I_-}} - 1 \right) \cdot \Delta H_+(1),$$

где I_+ и I_- – интенсивности первого и третьего пиков на ЭПР-спектре; ΔH_+ – полуширина компоненты ЭПР-спектра, расположенной в слабом поле [184].

Интегральная интенсивность ЭПР-спектра - определяется площадью под кривой поглощения, которая пропорциональна числу парамагнитных частиц в образце. Оценку их абсолютного количества осуществляют сравнением интенсивностей спектров исследуемого образца и эталона. Вещества, содержащие неспаренные электроны, поглощают падающее на них микроволновое излучение, при этом величина поглощения пропорциональна разнице в заселенности двух энергетических уровней, на которых находятся неспаренные электроны. При заданной частоте и температуре эта разница пропорциональна общему числу неспаренных электронов, содержащихся в образце. По измеренной интегральной интенсивности линии поглощения можно судить о концентрации неспаренных электронов в образце [184].

2.2.4. Экстракция

Экстракция полимерных пленок была проведена для очистки материала от несвязанного хлора, то есть от непрореагировавшего хлорсодержащего модификатора, для дальнейшего определения присоединенного галогена, а также от примесей. Для экстракции образцов был применен аппарат Сокслета. Экстракция образцов проводилась в ацетоне [186].

На лабораторном штативе закрепляют колбу, присоединяют насадку и обратный холодильник и проверяют герметичность соединений установки. Навеску экстрагируемого вещества помещают в стеклянный вставной вкладыш. Патроны с твердым веществом вводят в насадки и наливают растворитель до тех пор, пока он не начнет стекать по сифоновой трубке в колбу. Когда растворитель стечет полностью, его добавляют еще раз, а затем присоединяют обратный холодильник, пускают в него холодную воду, погружают колбу в водяную баню и начинают нагревать. Продолжительность нагревания составляла 20 ч [186].

2.2.5. Определение содержания хлора. Метод сжигания в кислороде (метод Шенигера)

Метод основан на сжигании каучука в колбе, наполненной кислородом, с последующим титрованием раствором азотнокислой ртути (II) в присутствии дифенилкарбазона или дифенилкарбазида. 3,34 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ растворяют в фарфоровой чашечке в 1 мл концентрированной азотной кислоты и 2 мл дистиллированной воды. После того, как нитрат ртути растворился, содержимое чашки смывают в мерную колбу (1л) и доводят дистиллированной воды до метки. Раствор оставляют на сутки, а затем устанавливают титр по NaCl . Для этого берут 3 навески по 5 мг. Растворяют навеску в 25 мл дистиллированной воды,

добавляют по 0,5 мл 0,5 н. раствора азотной кислоты, по 5 капель (0,2 мл) раствора дифинилкарбазона и титруют до перехода желтой окраски в слабо – розовую, не исчезающую в течении 2 мин. Поправочный коэффициент K для приведения концентрации раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ точно к 0,02 н. рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{m}{1,1690 \cdot V} \quad (2)$$

где m – масса NaCl , мг; V – объем 0,02 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, пошедшего на титрование, мл; 1,1690 – масса NaCl , соответствующая 1 мл 0,02 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, мг.

Навеску анализируемого полимера 5-10 мг (в зависимости от предполагаемого содержания хлора) заворачивают в беззольный фильтр и помещают на платиновую сетку, при этом длинный узкий конец фильтра должен быть обращен кверху. В колбу наливают пероксид водорода и наполняют кислородом. Выступающий конец фильтра поджигают и быстро закрывают колбу пробкой. Для разложения H_2O_2 содержимое колбы кипятят 1 – 2 мин., охлаждают, подкисляют 0,5 н. раствором HNO_3 до $\text{pH} = 2,3-2,5$. В анализируемых условиях проводят контрольный опыт с применяемыми реактивами, сжигая фильтр навески. Содержание хлора (в %) определяется по формуле:

$$[\text{Cl}] = \frac{V_1 - V_2}{m} \cdot K_c \cdot 100 \quad (3)$$

где V_1 и V_2 – объемы точно 0,02 н. раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, пошедшего на титрование рабочего и контрольного растворов, мл; m – навеска образца [187].

2.2.6. Инфракрасная спектроскопия (ИК)

Структурные исследования полученных образцов ХБК проводились с помощью метода инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100 (Германия). Спектры снимали при температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ в

диапазоне длин волн $860\text{-}620\text{ см}^{-1}$ на пропускание [188]. По полосам поглощения в области $860\text{-}620\text{ см}^{-1}$ характеризовали валентные колебания группы C-Cl [189].

2.2.7. ЯМР-спектроскопия (ЯМР)

Анализ структурных характеристик образцов хлорированных бутилкаучуков проводился с помощью ЯМР-спектроскопии высокого разрешения на импульсном ЯМР-спектрометре AVANCE III 500 Bruker (Германия), с рабочей частотой для ядер ^1H 600 МГц, число сканирований 200.

Метод измерений основан на регистрации и интегрировании одномерных спектров ЯМР на ядрах водорода. Образец галобутилкаучука растворяют в дейтерохлороформе (CDCl_3) непосредственно в ампуле и регистрируют спектр ЯМР. Полученный спектр обрабатывают (фазирование, калибровка химических сдвигов). Пики в спектре на шкале химических сдвигов соответствуют определенным функциональным группам [33].

2.2.8. Определение вулканизационных характеристик и исследование кинетики вулканизации

Определение вулканизационных характеристик и исследование кинетики вулканизации проводилось на вибрационном реометре «Монсанто» (США) (универсальный прибор RPA). Сущность метода определения вулканизационных характеристик с помощью сдвигового вибрационного реометра заключается в измерении крутящего момента при сдвиговой деформации образца резиновой смеси, вызываемой колебаниями ротора с биконическим диском с определенной частотой и амплитудой при заданной температуре [190,191]. При проведении испытания на вибрационном реометре материал подвергается постоянным законопеременным сдвиговым деформациям, что позволяет записать в процессе

испытания одного образца непрерывную кривую изменения свойств материала, отражающую не только изменение пластоэластических характеристик резиновой смеси, но и ее вулканизационные характеристики, а также показатели модулей упругости вулканизатов.

Образец испытывается под давлением в закрытой камере. В реометре биконический диск совершает колебательные движения в рабочей камере с частотой 100 колебаний в минуту. Температура рабочей камеры регулируется с помощью электрического обогрева от 100 до 200 °С. При испытании фиксируются значения моментов сопротивления материала деформированию (пропорционального модулю сдвига) в зависимости от продолжительности.

В качестве основных показателей принимают:

- Крутящий момент S' (характеристика упругости испытуемого материала)
- Время начала подвулканизации t_{S1} , мин (возрастание крутящего момента S' на 1,0 единицу измерения);
- Оптимальное время вулканизации $t'_c(90)$, мин (равно времени до 90% увеличения крутящего момента S');
- Минимальный крутящий момент M_L , дН·м (характеризует минимальную вязкость образца);
- Максимальный крутящий момент M_H , дН·м (характеризуют жесткость вулканизата);
- Скорость вулканизации v , %/мин – показатель, рассчитываемый по формуле:

$$v_c = 100/[t'_c(90) - t_{S1}] \quad (4)$$

2.2.9. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Исследование теплофизических характеристик образцов (энтальпии процесса вулканизации) проводилось с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии на установке DSC 214 NETZSH Polyma (Германия). Нагревание и охлаждение образцов осуществлялось в температурном диапазоне 30-200°С при

скорости сканирования 10 град/мин. Навеска образца составляла $(10 \pm 0,1)$ мг. Температуру вулканизации определяли по величине экзотермического максимума пика на термограммах ДСК.

Испытуемый образец и эталонный тигель с помощью общего нагревателя подвергают воздействию одной и той же температурной программы. Разность температур между испытуемым образцом и эталонным тиглем возникает вследствие их разных теплоемкостей. Из этой разности температур определяют разницу тепловых потоков между испытуемым образцом и эталонным тиглем, которую регистрируют в зависимости от времени [192].

2.2.10. Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении

Испытания по определению упруго-прочностных свойств проводили на универсальной испытательной машине DEVOTRANS (Турция) в соответствии с ГОСТ 270-75. Для испытания изготавливаются образцы в форме двухсторонних лопаток. Методика испытаний резины для определения предела прочности заключается в растяжении испытуемого образца до разрыва и измерения следующих величин:

- нагрузка, которая вызывает разрыв;
- удлинение, при котором происходит разрыв;
- удлинение, оставшиеся после отдыха образца после разрыва в течение 1 мин [193].

2.2.11. Метод определения твердости по Шору А (ТМ-2)

Измерение твердости образцов проводилось в соответствии с ГОСТ 263-75.

2.2.12. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба

Определения эластичности по отскоку проводилось в соответствии с ГОСТ 27110-86.

2.2.13. Манометрический метод твердофазного окисления

Метод предназначен для определения стойкости резин к воздействию кислорода при повышенных температурах. Реакция окисления всегда сопровождается поглощением кислорода из среды, окружающей окисляющееся вещество. Поэтому измерение количества кислорода, поглощенного полимером, является основным методом регистрации процесса окисления. Кинетику твердофазного окисления изучали при $(150 \pm 2$ и $180 \pm 2)^\circ\text{C}$ на манометрической установке (**рисунок 11**) с поглощением летучих продуктов окисления твердым КОН при давлении кислорода 300 мм рт. ст. [194]. Навеска образца составляла $(0,1 \pm 0,001)$ г.

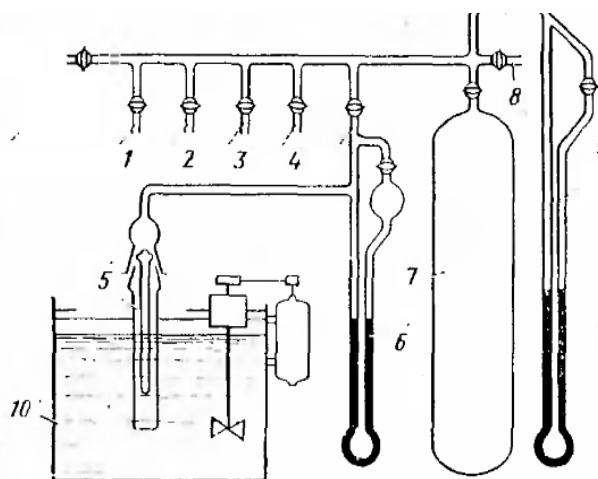


Рисунок 11. Установка для определения периодов индукции окисления полимеров: 1-4 изолированные секции; 5-реакционный сосуд, 6-манометр, 7-баллон для хранения кислорода, 8-отвод для набора кислорода, 9- общий манометр, 10- термостат.

По достижении в термостате заданной температуры проводится вакуумирование установки в течение 15 мин. Затем необходимо заполнить установку кислородом до давления $P(O_2) = 300$ мм рт. ст. и осторожно поднять термостат, чтобы в него опустить пробирки каждую в свою ячейку на $1/3$ ее высоты. Через 10 минут (время термостатирования) краны на манометрах закрываются, после этого включается секундомер и засекается время начала опыта. Контроль за ходом процесса окисления осуществляют по количеству поглощенного кислорода, отмечая при этом разность высот ртутного столба в манометре и время, за которое это изменение произошло, замеры выполняют через выбранные одинаковые промежутки времени (5-10 минут). Эксперимент заканчивают, когда в последнем манометре устанавливается значение разности давлений 25 мм ртутного столба [194].

2.2.14. Методы испытания резин на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред

Стойкость резин к воздействию жидких агрессивных сред определяли в соответствии с ГОСТ 9.030-74.

2.2.15. Измерение вязкости клеевых эластомерных композиций

Измерение вязкости клеевых композиций осуществляли на вискозиметре ВЗ-246 в соответствии с ГОСТ 8420-74 и ГОСТ 9070-75. В качестве измеряемого показателя определяли условную вязкость раствора полимера, рассчитываемую как время непрерывного истечения в секундах определенного объема испытуемого материала через калибровочное сопло вискозиметра (6 мм). Для определения вязкости клеевой композиции было приготовлено 150 мл клея.

2.2.16. Определение массовой доли сухого остатка в клее

Определение массовой доли сухого остатка в клее проводится в соответствии с ГОСТ 2199-78 [195].

2.2.17. Метод определения прочности связи между слоями при расслоении

Определения прочности связи между слоями при расслоении характеризует клейкость клеевой композиции и проводится в соответствии с ГОСТ 6768-75.

2.2.18. Метод ускоренных испытаний на стойкость к озонному старению

Сущность метода заключается в том, что образцы подвергают динамической деформации растяжения в среде озонированного воздуха при заданных концентрациях озона и температуре, и определяют стойкость резин к указанным воздействиям. Скорость озонной деструкции образцов была исследована на релаксметре ИХФ-2 (Россия) в соответствии с ГОСТ 9.026-74 при концентрации озона $8,5 \times 10^{-6}$ моль/л, температуре $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ и деформации растяжения 30-130%. Толщина образцов для испытаний 0,4-0,5 мм.

2.2.19. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении и коэффициента трения

Определение сопротивления истиранию при скольжении и коэффициента трения испытываемой резины проводится в соответствии с ГОСТ 426-77.

2.2.20. Метод определения водородопроницаемости

Сущность метода заключается в измерении объёмной концентрации водорода, прошедшего за определённый промежуток времени через заданную площадь образца в верхнюю камеру устройства. Испытания проводят на

техническом устройстве ПВПТ (Россия) при $T=23\pm 2^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха 50-70%. Для создания герметичности на испытуемый образец наносят композицию: воск+циатим-201 в соотношении 1:2. Образцы – в форме круга $d=135\pm 2$ мм, толщиной 1 мм. Сначала осуществляется продувка нижней камеры в течение 30 секунд. Устанавливается постоянная скорость подачи водорода по числу пузырьков в барботёре (25 ± 3) за 10 с. Через каждые 2 мин. по секундомеру снимают показание объёмной концентрации водорода в % по шкале индикатора газоанализатора с точностью до 0,01%. Определяется значение объёмной концентрации водорода в % за 20 мин., как разность между показаниями индикатора газоанализатора, полученные на 24-ой и 4-ой мин. испытания и измеряется в $\text{л}/\text{м}^2 \times \text{сутки}$.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ГАЛОИДНОЙ МОДИФИКАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ В РАСТВОРЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕВОДОРОДА (МОДИФИКАЦИЯ НЕСШИТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ)

3.1.1. Определение молекулярно-массовых характеристик каучука после набухания в органическом растворителе

В связи с тем, что одним из основных следствий механодеструкционных процессов является уменьшение молекулярной массы полимера [47,196], первым этапом исследования было изучение молекулярно-массовых характеристик бутилкаучука (БК) в результате его набухания в среде органического растворителя, в качестве которого выступал толуол, при различных температурах ($+25^{\circ}\text{C}$ (298 К), $+8^{\circ}\text{C}$ (281 К), -12°C (261 К), -40°C (233 К), -60°C (213 К)). Исходная среднемассовая молекулярная масса БК составляет 620000. Время выдержки образца бутилкаучука в растворителе составляет 2 суток. Необходимость проведения механохимической модификации БК при низких

температурах объясняется тем, что в проведенных ранее работах, посвященных механохимии полимеров, было установлено что, согласно теории отрицательного температурного коэффициента, более интенсивное протекание механодеструкции происходит при низкой температуре, т.е. при прочих равных условиях степень деструкции тем выше, чем ниже температура [47,197].

Изучение изменений молекулярной массы (ММ) и молекулярно-массового распределения (ММР) проводили с применением метода гель-проникающей хроматографии, а содержание гель-фракции с помощью золь-гель анализа. В качестве исходного образца был взят образец марки БК-1675. Результаты исследований приведены на **рисунках 12-14**.

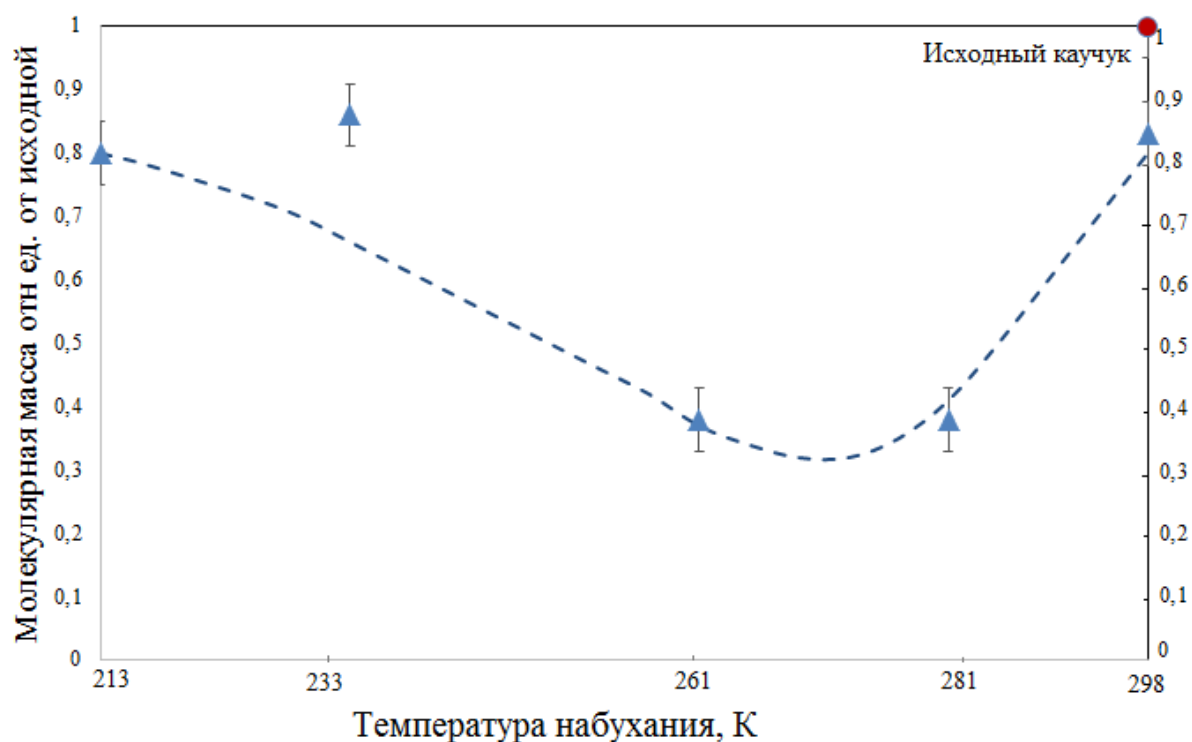


Рисунок 12. Зависимость среднемассовой молекулярной массы (M_w) БК от температуры набухания в толуоле

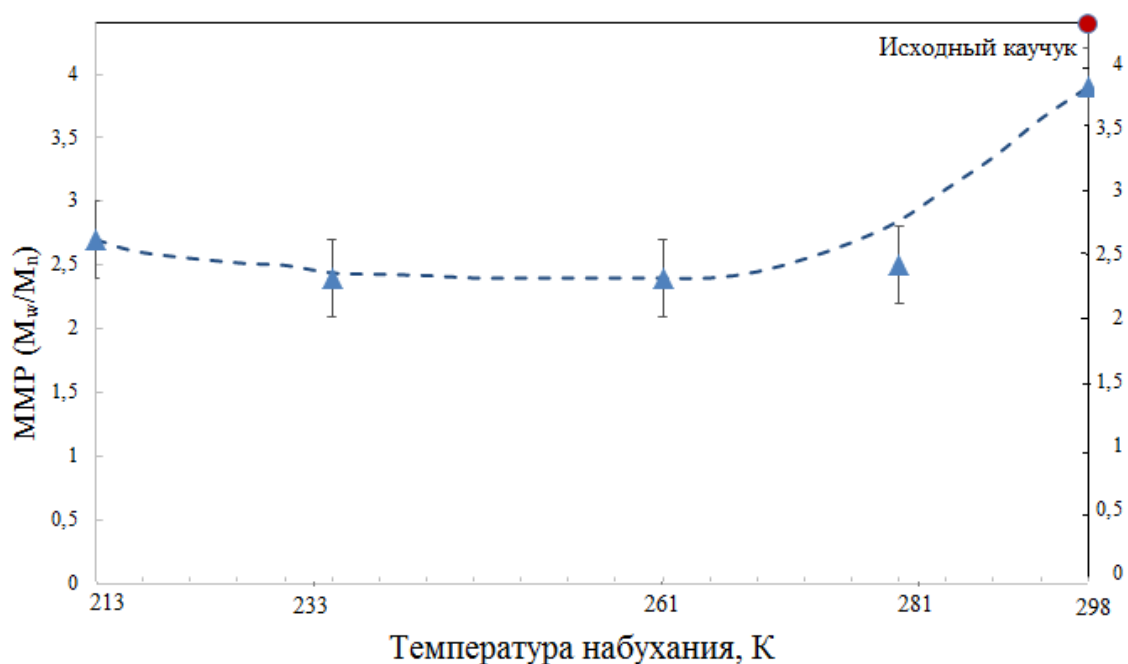


Рисунок 13. Зависимость ММР (M_w/M_n) БК от температуры набухания в толуоле

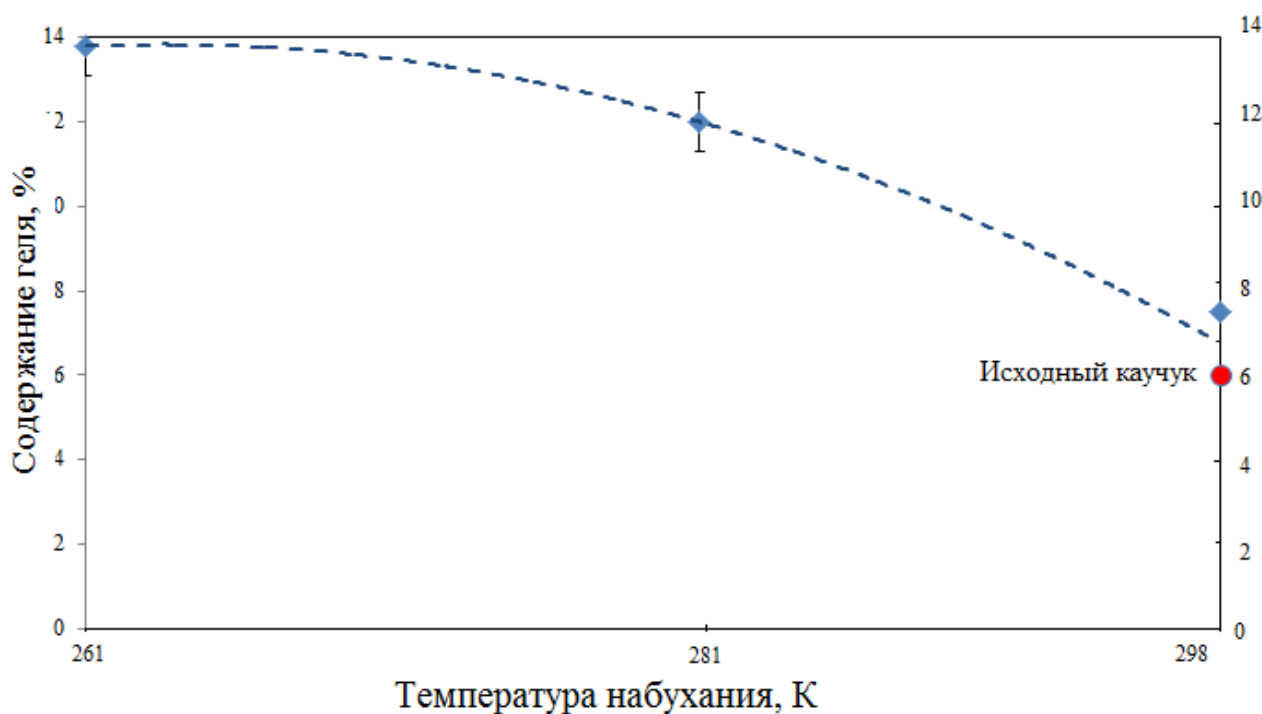


Рисунок 14. Зависимость содержания гель-фракции БК от температуры набухания в толуоле

Установлено, что молекулярная масса БК в процессе его набухания с последующим растворением в органическом растворителе снижается по

сравнению с исходным образцом БК, что свидетельствует о происходящих процессах механодеструкции макроцепей каучука. При набухании полимеров при комнатной температуре преимущественно происходит процесс деструкции, концентрация радикалов в системе еще мала. По мере снижения температуры набухания механохимический процесс деструкции интенсифицируется.

Интенсификация деструкционных процессов при более низких температурах объясняется тем, что с уменьшением температуры снижается подвижность сегментов макромолекул. При низких температурах тепловое движение и релаксационные процессы замедляются, а процессы распутывания макромолекулярных цепей становятся более продолжительными. Ускорение процесса деструкции приводит к увеличению концентрации радикалов в системе, а значит и скорости их рекомбинации. Реакции рекомбинации в жидкой фазе идут с очень малыми энергиями активации (4-16 кДж/моль). Таким образом, при понижении температуры набухания идут два конкурирующих процесса: процесс деструкции макромолекулярных цепей и процесс рекомбинации макрорадикалов. При температурах ниже -12°C (261 К) превалирует процесс рекомбинации над процессом деструкции, сопровождающийся увеличением ММ (**рисунок 12**).

В механохимических процессах изменение средней молекулярной массы сопровождается изменением ММР (M_w/M_n). Исходя из представлений о статистическом разрыве макромолекул каучука и возможности разрыва с последующим сшиванием, в образце бутилкаучука с изначально широким ММР ($M_w/M_n > 2$) (4,2) процесс механодеструкции макроцепей приводит к сужению ММР, стремящегося к пределу ($M_w/M_n = 2$), что является наиболее вероятным распределением при статистическом разрыве цепей (**рисунок 13**).

Доказательством процесса рекомбинации макрорадикалов является образование гель-фракции, доля которой возрастает с понижением температуры (**рисунок 14**).

3.1.2. Установление радикальной составляющей механизма механохимической галогидной модификации в растворе галогенсодержащего углеводорода

С целью исследования радикальной составляющей механизма механохимической галогидной модификации в растворе галогенсодержащего углеводорода изучалось образование радикалов при набухании БК в толуоле. Предварительно были сняты ЭПР спектры кварцевой ампулы, чистого растворителя и чистого каучука (БК), во всех трёх экспериментах результаты ЭПР-исследований показали отсутствие сигнала радикалов. Затем в кварцевую ампулу был помещен образец каучука (БК), к которому приливали толуол. Спектр ЭПР бутилкаучука в толуоле при $T=25^{\circ}\text{C}$ приведен на **рисунке 15**.

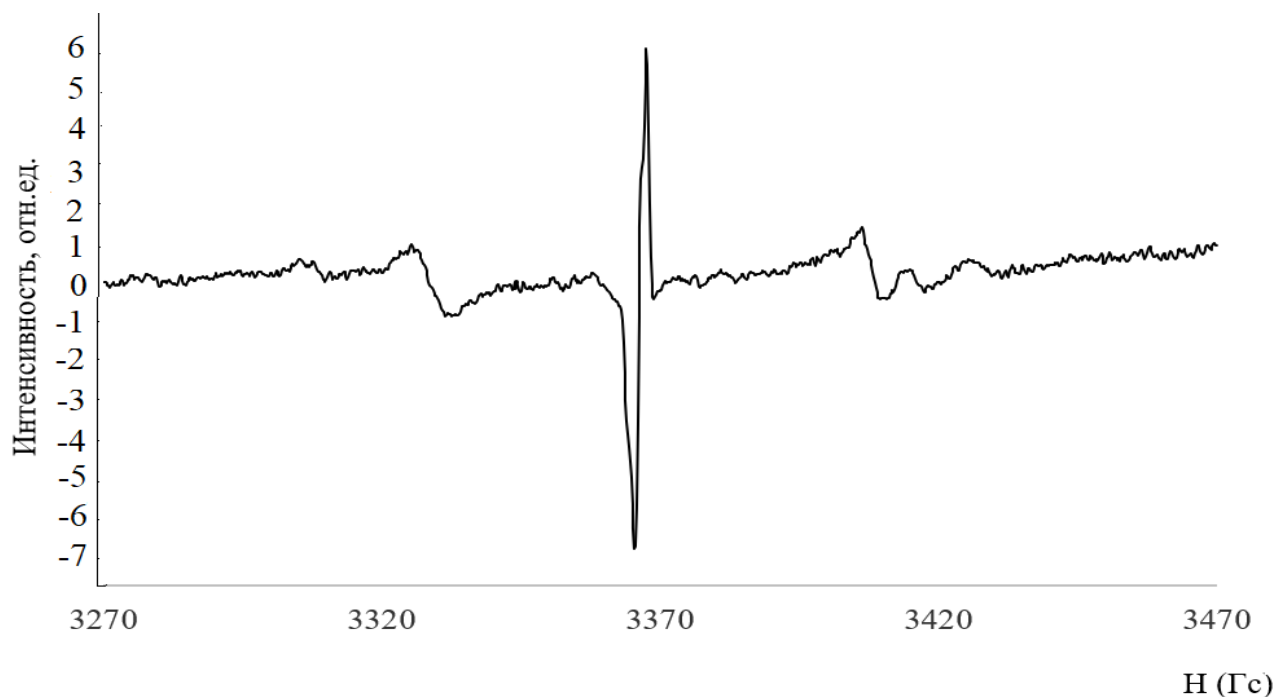


Рисунок 15. Спектр ЭПР БК в толуоле при $T=25^{\circ}\text{C}$

Из приведенного спектра видно, что происходит процесс радикалообразования, что, по-видимому, является следствием механодеструкции

макроцепей каучука, инициированной давлением набухания. Проведенные эксперименты подтверждают протекание механодеструктивных процессов при набухании эластомера в растворителе. Образовавшиеся радикалы при проведении галоидной модификации могут играть роль инициаторов распада галоидсодержащего модификатора (телогена) в реакции деструкционной теломеризации.

3.1.3. Проведение галоидной модификации образцов БК

В стеклянную колбу заливают органический ароматический растворитель (толуол), затем в растворитель вводят требуемое количество хлорсодержащего модификатора. Раствор перемешивают при комнатной температуре в течение нескольких минут до полного растворения хлорсодержащего реагента. Далее в полученный раствор хлорсодержащего реагента вводят необходимое количество эластомера (БК) в виде мелких гранул. Смесь перемешивается в течение 50 – 60 минут до полного растворения. Полученный раствор представляет собой раствор хлорсодержащего эластомера [199]. Далее раствор выливают в чашку Петри и сушат в вытяжном шкафу до постоянного веса. Полученную пленку полимера делят на две части. Одну часть подвергают экстракции ацетоном в течение 20 часов в аппарате Сокслета, после чего сушат до постоянного веса. В **таблице 13** представлена рецептура проведения галоидной модификации образцов БК. С помощью метода Шенигера было определено содержание общего и связанного хлора в модифицированных образцах БК, полученных при комнатной температуре ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) (**таблица 14**). Содержание хлора в образцах, не подвергнутых экстракции, считаем, как общее содержание хлора в модифицированном образце, а содержание хлора в образце, подвергнутом экстракции, считаем, как содержание связанного хлора.

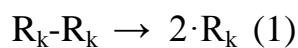
Таблица 13. Рецептатура проведения галоидной модификации образцов БК (в расчете на 150 мл растворителя)

Расчетное количество содержания хлора в образце, %. мас.	Толуол, мл	Навеска модификатора М1, г (C ₃₀ H ₃₈ Cl ₂₄ , 68% хлора)	Навеска БК, г
0	150	-----	14,4
3 (обр. №1)	150	0,66	14,4
6 (обр. №2)	150	1,39	14,4
9 (обр. №3)	150	2,19	14,4
15 (обр. №4)	150	4,07	14,4

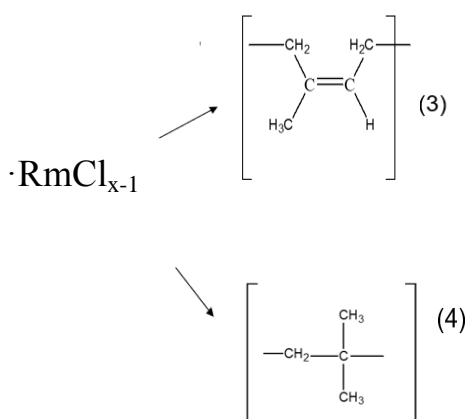
Таблица 14. Содержание общего и связанного хлора в модифицированных образцах БК

Модифицированные образцы БК	Содержание хлора в ХБК, %, мас. $\Delta \pm 0,2\%$	
	До экстракции	После экстракции
	Модификация при +22 °С	
№ 1	3,0	3,0
№ 2	6,0	6,0
№ 3	9,0	8,3
№ 4	15,0	14,6

Исходя из данных, приведенных в таблице 14, образование галоидсодержащих каучуков (образцов ХБК) подтверждается данными по содержанию общего и связанного галогена, полученных с помощью метода сжигания в колбе с кислородом (метод Шенигера). Видимо, макрорадикалы каучука \dot{R}_K , образовавшиеся в процессе механодеструкции при набухании эластомера в растворителе, инициируют распад галоидсодержащего модификатора.



Образовавшиеся радикалы остатка модификатора, по-видимому, далее способны взаимодействовать с изопреновыми и изобутиленовыми звеньями макромолекулы бутилкаучука с образованием различных хлорсодержащих структур.

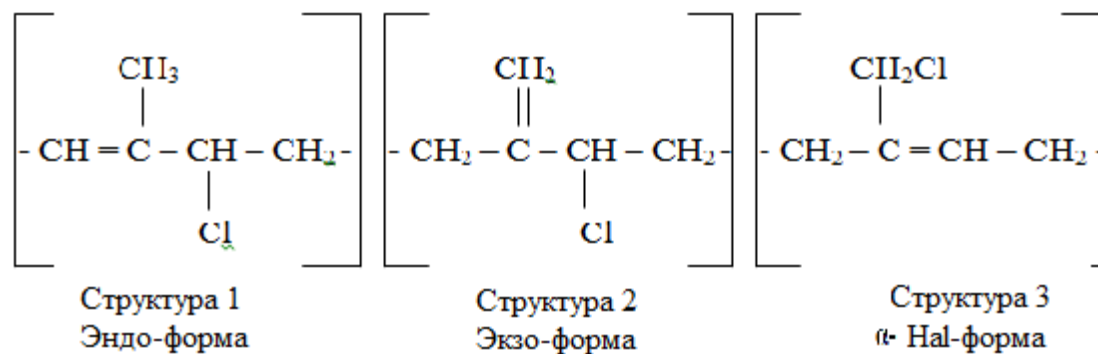


Из представленных данных видно, что у образцов с содержанием галогена до 6% включительно отсутствует непрореагировавший модификатор, что является необходимым условием для хорошей адгезии, а также его высокой газонепроницаемости и негорючести. Дальнейшее повышение количества вводимого модификатора в расчете на 9% хлора и выше приводит к сохранению небольшого количества непрореагировавшего модификатора.

3.1.4. Определение некоторых структурных параметров образцов ХБК с помощью методов ИК- и ЯМР-спектроскопии

Метод инфракрасной спектроскопии использовался в работе с целью качественного обнаружения валентных колебаний связи С-Сl в образцах хлорбутилкаучука, полученных с помощью метода механохимической галоидной модификации в растворе галогенсодержащего углеводорода, и, тем самым, подтверждения результатов химического анализа на содержание галогена в

образцах ХБК. В результате протекания реакции галогенирования возможно образование следующих структур в образцах ХБК:



Как правило, в молекулах ХБК преобладающей и наиболее активной структурой является экзометиленовая хлорированная форма (структура 2). С целью исследования были взяты образцы ХБК с содержанием связанного хлора равным 3%, 6%, 8,3% и 14,6%. В качестве образца сравнения был взят исходный образец БК, а также образец ХБК-139 с содержанием хлора 1,4%, промышленно выпускаемый на предприятии ПАО «Нижнекамскнефтехим». Все образцы до проведения спектрального исследования были подвергнуты стадии экстракции в течение 20 часов в аппарате Сокслета. После экстракции образцы высушивали в вытяжном шкафу до постоянной массы. Из полученных экстрагированных образцов методом прессования получали пленки толщиной до 200 мкм и исследовали их методом ИК-спектроскопии. На **рисунке 16** приведены ИК-спектры исходного БК и образцов ХБК с различным содержанием хлора в области $860\text{-}620\text{ см}^{-1}$.

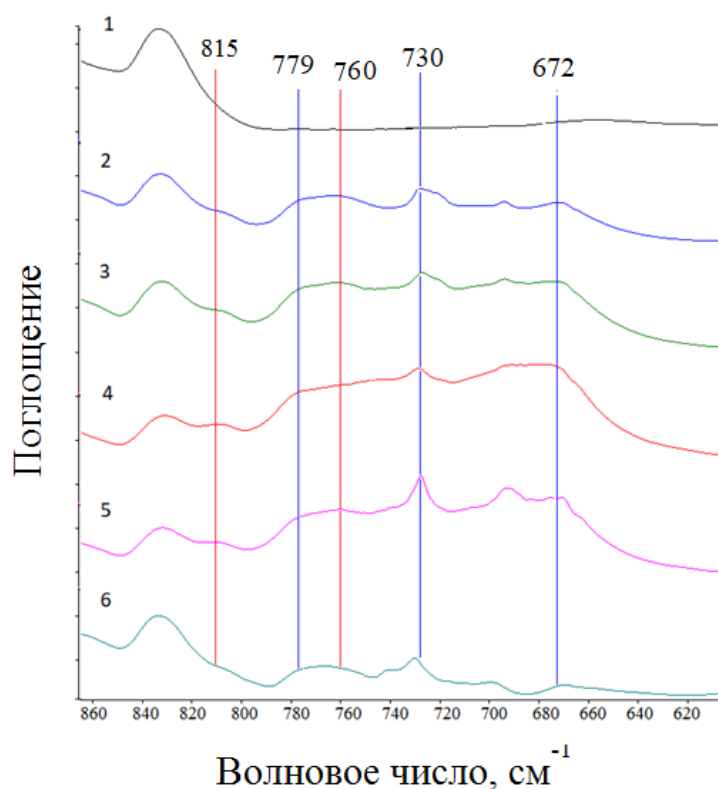


Рисунок 16. ИК-спектры (в проходящем свете) образцов БК (кривая 1), ХБК-3% (кривая 2), ХБК-6% (кривая 3), ХБК-8,3% (кривая 4), ХБК-14,6% (кривая 5), ХБК-139 (1,4% хлора) (кривая 6) в области $860-620\text{ см}^{-1}$, толщина пленок 200 мкм.

При сравнительном изучении спектров ХБК (кривые 2-6) со спектром БК (кривая 1) наблюдается появление полос поглощения в области $860-620\text{ см}^{-1}$: 815 см^{-1} , 779 см^{-1} , 760 см^{-1} , 730 см^{-1} , 672 см^{-1} , свидетельствующих о наличии связи С-Сl в образцах ХБК. Основная полоса валентных колебаний связи С-Сl (730 см^{-1}) появляется в интервале $750-700\text{ см}^{-1}$ и соответствует характерной галогенированной экзометиленовой группировке. Во всех образцах хлорированного бутилкаучук также присутствуют полосы средней интенсивности 760 см^{-1} и 779 см^{-1} , которые можно отнести к эндо-форме связи С-Сl. Наличие полосы поглощения 672 см^{-1} во всех образцах галогенированного БК указывает на наличие в образцах группы $-\text{CH}_2\text{Cl}$, соответствующей $\alpha\text{-Hal}$ -форме изопренового звена [188,189].

В связи с тем, что полосы колебаний связи С-Сl могут значительно перекрываться характеристическими полосами таких групп, таких как С=О или С=C, для дальнейшего изучения структуры образцов хлорированного бутилкаучука был использован метод ЯМР¹Н-спектроскопии, характеризующий структуру ГБК. На **рисунке 17** представлены ЯМР¹Н-спектры образца исходного бутилкаучука и образцов галогенированных бутилкаучуков (ХБК-3/3, ХБК 6/6, ХБК-9/8,3 ХБК 15/14,6) после экстракции в аппарате Сокслета в течение 20 часов, а также образца ХБК 139 (1,4%), серийно выпускаемого на предприятии ПАО «Нижекамскнефтехим».

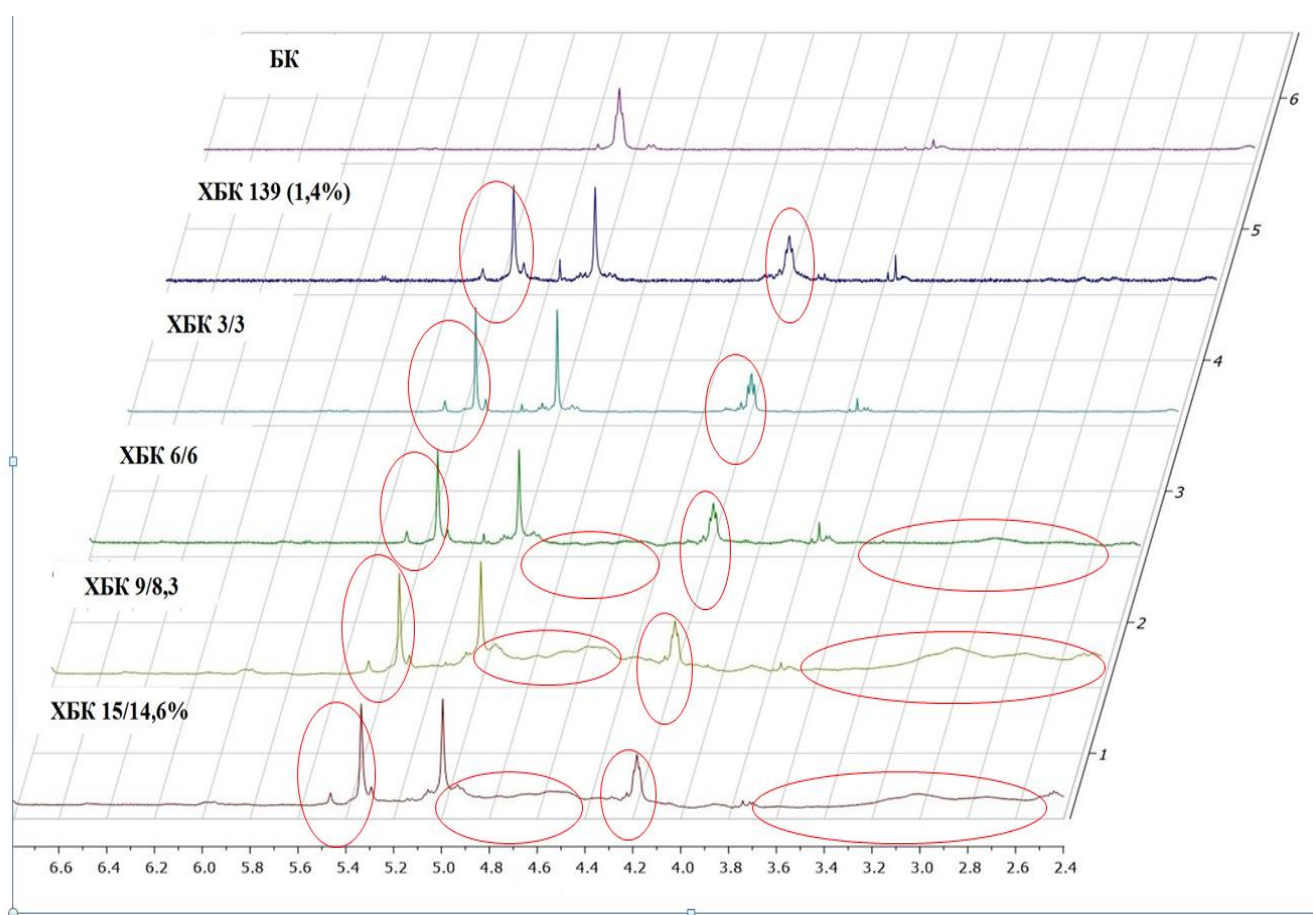


Рисунок 17. Участок спектров ЯМР¹Н (600 МГц, хлороформ-d) с резонансом олефиновых протонов бутилкаучука (6) и хлорбутилкаучуков (1-5)

Рассмотрим более подробно фрагменты спектров ЯМР¹Н (600 МГц) образцов БК и спектры образцов ХБК 139 (1,4%), ХБК-3/3, ХБК-6/6, ХБК-9/8,3,

ХБК-15/14,6 в области резонанса протонов при двойной связи (олефиновых) ненасыщенных структур в БК и ХБК (область 3,5-6,0 м.д), характеризующую изопренильную часть спектра (**рисунок 18-20**).

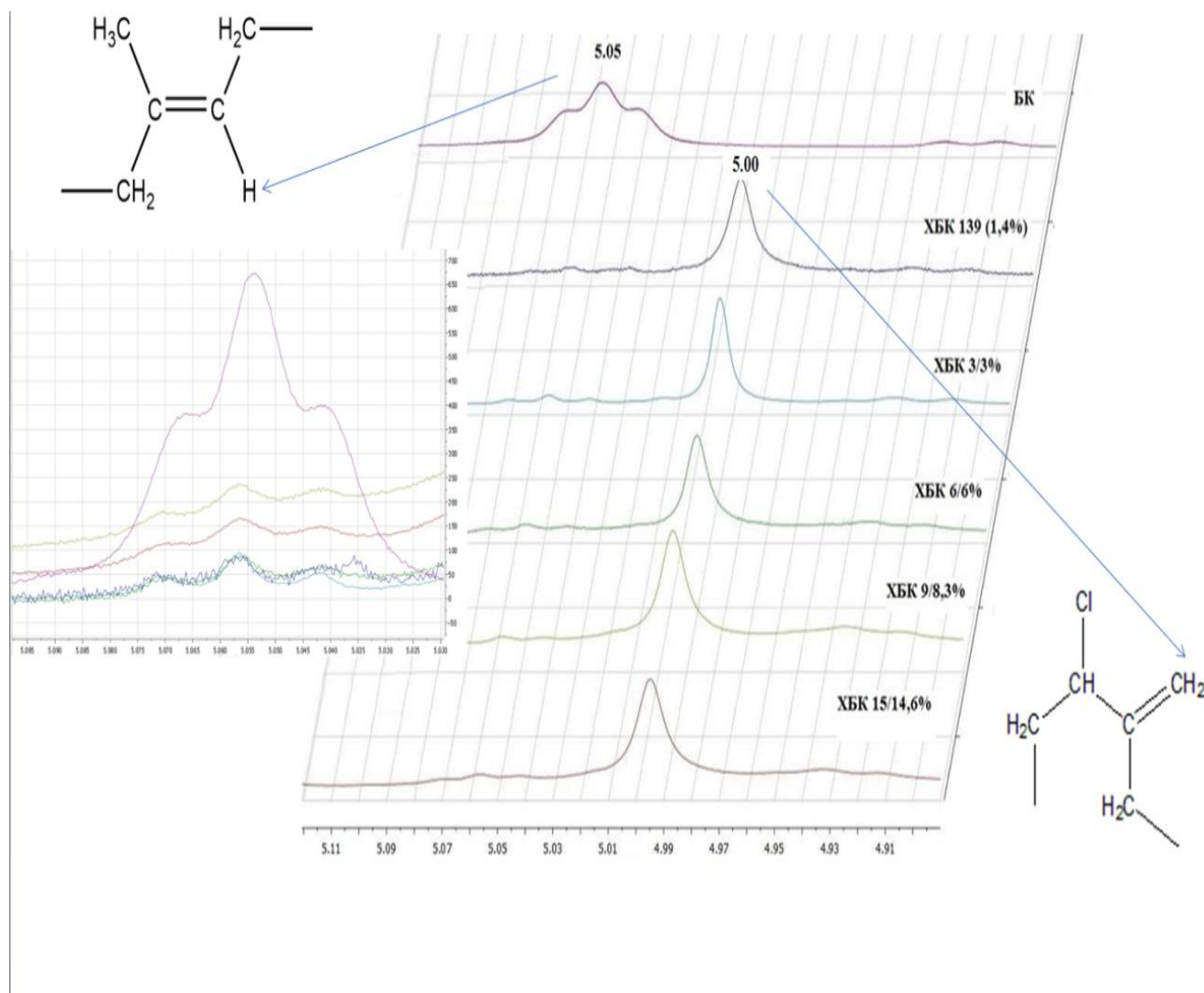


Рисунок 18. Участок спектров ЯМР¹H (область 4,9-5,1 м.д) (600 МГц, хлороформ-d) с резонансом протонов бутилкаучука (6) и хлорбутилкаучуков (1-5)

При анализе фрагмента спектров ЯМР образцов БК и ХБК на **рисунке 18** наблюдается ярко выраженный сигнал (триплет) олефиновых протонов изопреновых звеньев в 1,4-присоединении (~5,05 м.д.) у образца БК и слабые по интенсивности сигналы у образцов ХБК. Данный сигнал свидетельствует о наличии водорода у аллильного атома углерода и соответствует сигналу от

изопреновых фрагментов ($\sim\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2)=\text{CH-CH}_2\sim$) бутилкаучука [200]. Сигнал ($\sim 5,05$ м.д.) определяет остаточную неопределенность образцов, которая снижается у образцов ХБК по сравнению с исходным БК [200].

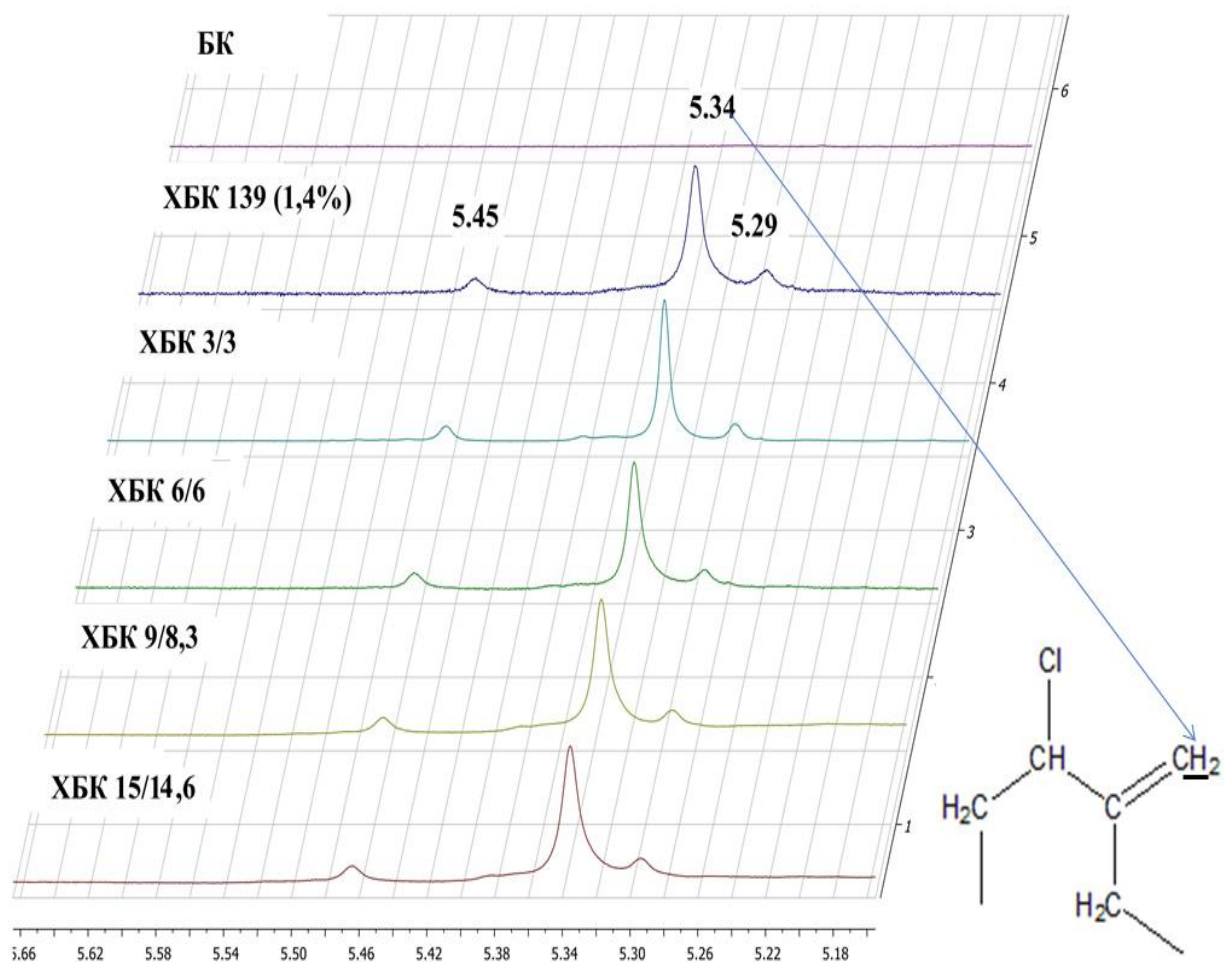


Рисунок 19. Участок спектров ЯМР Н (область 5,18-5,66 м.д.) (600 МГц, хлороформ-d) с резонансом протонов бутилкаучука (6) и хлорбутилкаучуков (1-5)

Во всех образцах ХБК (ХБК-3/3, ХБК-6/6, ХБК-9/8,3, ХБК-15/14,6), а также образце ХБК 139 (1,4%) наблюдаются ярко выраженные синглеты с химическим сдвигом 5,00 и 5,34 м.д [201], соответствующие сигналам от протона структуры $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{=CH}_2)\text{-CHCl-CH}_2-$. Данная структура представляет собой экзо-форму галогенированного изопренового звена и отсутствует в исходном образце БК. Экзо-форма галогенированного изопренового звена является основным

структурным фрагментом среди галогенированных фрагментов, определяющим такую важную характеристику каучука, как скорость вулканизации. Её содержание в галобутилкаучуках составляет около 80% от всех галогенированных фрагментов.

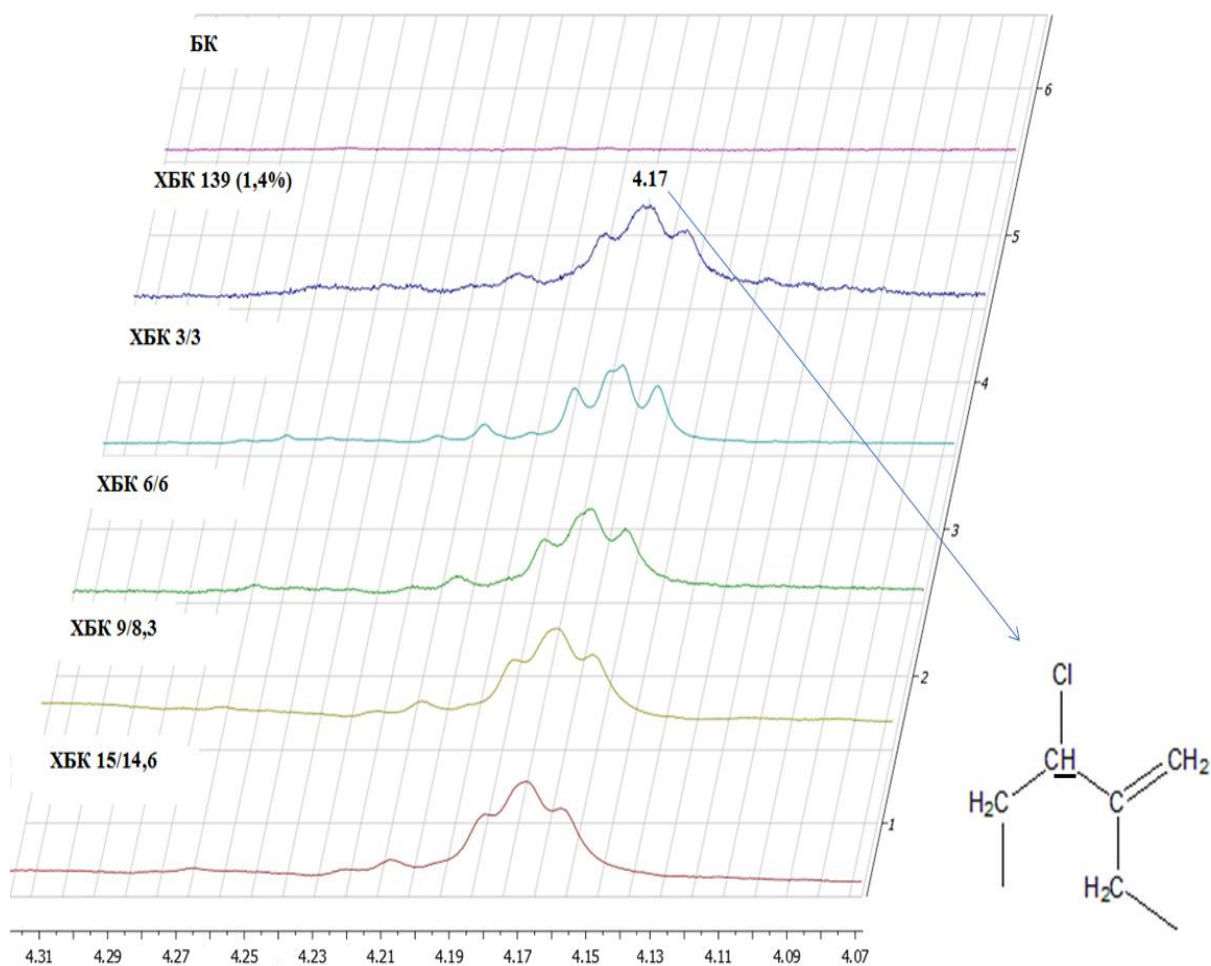


Рисунок 20. Участок спектров ЯМР Н (область 4,07-4,31 м.д.) (600 МГц, хлороформ-d) с резонансом протонов бутилкаучука (6) и хлорбутилкаучуков (1-5)

Сигнал 4,17 м.д., также присутствующий во всех четырех образцах ХБК, соответствует четкому и довольно интенсивному триплету, соответствующий группе $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{CH}_2)-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$. Данный сигнал практически не перекрывается с другими сигналами и поэтому принимается за единичный сигнал структурных фрагментов экзо-формы, что свидетельствует о наличии в структуре ХБК

хлорированных экзо-метиленовых форм (экзо-форма), как и у промышленного аналога.

Наличие цис и транс эндо-изомеров обнаружено по двум слабым сигналам с химическим сдвигом 5,48 и 5,30 м.д. [201] (**рисунок 21**).

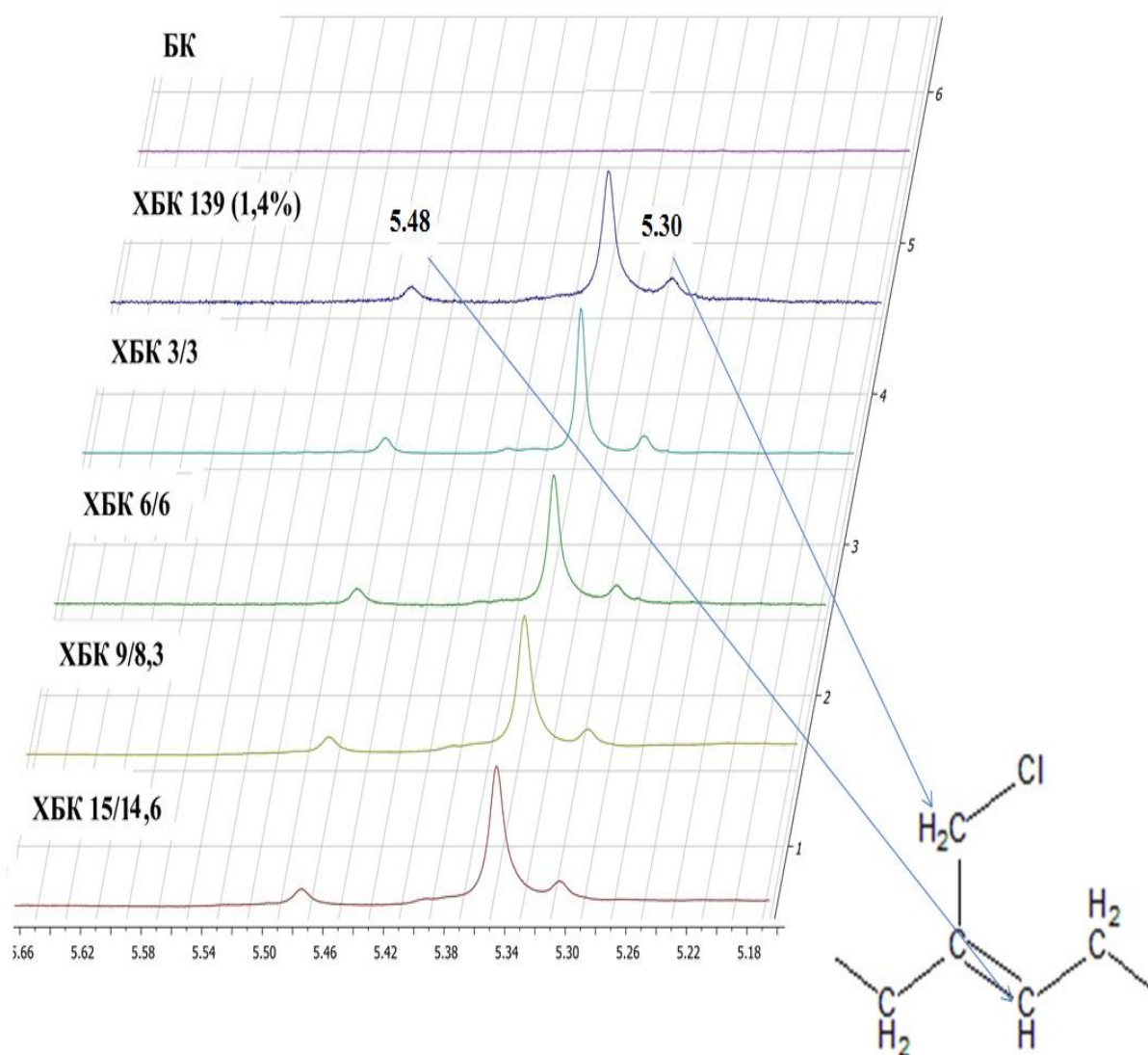


Рисунок 21. Участок спектров ЯМР Н (область 5.18 – 5.66 м.д) (600 МГц, хлороформ-d) с резонансом протонов бутилкаучука (6) и хлорбутилкаукуков (1-5)

У образцов ХБК-9/8,3 и ХБК-15/14,6 наблюдается изменение спектральной картины, связанное с появлением массива сигналов в области 4,95-4,30 и 3,6-2,4 (**рисунок 22**).

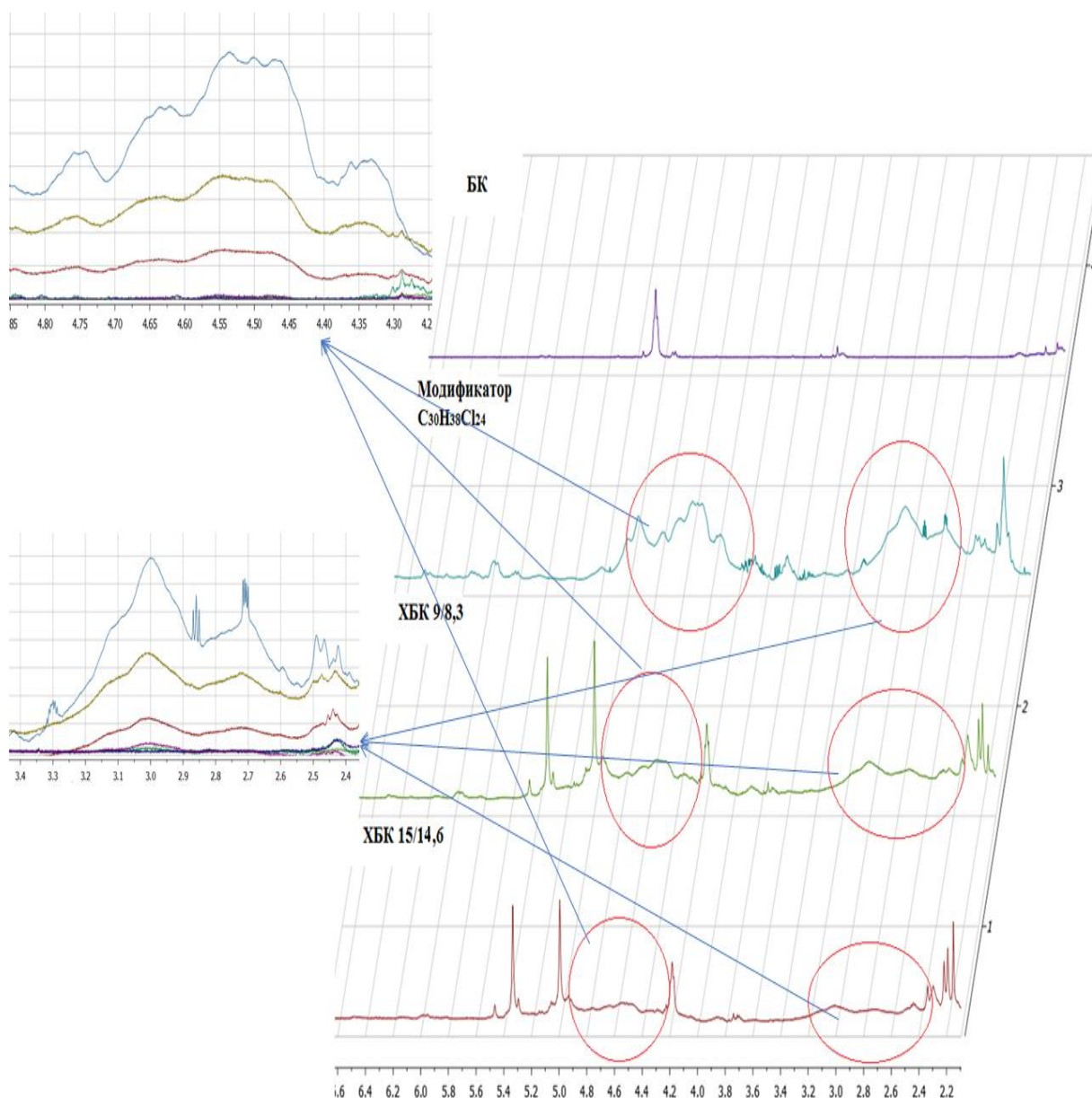


Рисунок 22. Участок спектров ЯМР Н (область 2,2-6,4 м.д) (600 МГц, хлороформ-d) с резонансом протонов бутилкаучука (6) и хлорбутилкаучуков (1-5)

В связи с наложением пиков их интерпретация сильно затруднена. Наличие сигналов в данных областях ранее не наблюдались другими исследователями при изучении структуры ХБК. Появление сигналов в данной области может быть связано с присутствием в образцах ХБК 9/8,3 и ХБК 15/14,6 целых фрагментов остатков хлормодификатора.

3.2. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРБУТИЛКАУЧУКОВ

3.2.1. Определение вулканизационных характеристик эластомерной композиции на основе ХБК с различным содержанием хлора

Данный раздел работы посвящен разработке рецептуры эластомерной композиции (подбор вулканизирующего агента и ускорителя), а также изучению вулканизационных характеристик композиций. Из ранее проведенных работ [202-204] известно, что наиболее перспективным структурирующим агентом для полученной эластомерных композиции на основе хлорбутилкаучуков является хиноловый эфир, а в качестве ускорителя вулканизации - дитиофосфатный Квалакс.

На основании литературных данных температурный диапазон хиноидной вулканизации хлорбутилкаучука лежит в пределах 130-150°C [205]. Вулканизационные характеристики эластомерных композиций на основе ХБК 3/3; ХБК-6/6; ХБК-9/8,3; ХБК 15/14,6 были определены с помощью метода вибрационной реометрии при температуре 130°C и 150°C (таблицы 15-18).

Были использованы следующие соотношения вулканизирующего агента и ускорителя вулканизации:

А – 4 масс.ч. Хинолового эфира, 2 масс.ч. Квалакса

В – 6 масс.ч. Хинолового эфира, 2 масс.ч. Квалакса

С – 8 масс.ч. Хинолового эфира, 2 масс.ч. Квалакса

Таблица 15. Вулканизационные характеристики эластомерных композиций на основе ХБК-3/3 с различным содержанием вулканизирующей группы

Основные показатели	ХБК-3/3 при 130°C			ХБК-3/3 при 150°C		
	А	В	С	А	В	С
Время начала подвулканизации (τ_{S1}), мин	0,49	0,66	0,71	0,40	0,43	0,41
Оптимальное время вулканизации (τ_{90}), мин	14,90	15,20	13,10	4,90	5,20	4,40
Минимальный крутящий момент(M_L), дН·м	0,60	0,62	0,78	0,70	0,73	0,77
Максимальный крутящий момент(M_H), дН·м	2,30	2,26	2,80	2,32	2,40	2,82
Скорость вулканизации, %/мин	6,90	6,87	8,07	22,2	21,3	25,1

Таблица 16. Вулканизационные характеристики эластомерных композиций на основе ХБК-6/6 с различным содержанием вулканизирующей группы

Основные показатели	ХБК-6/6 при 130°C			ХБК-6/6 при 150°C		
	А	В	С	А	В	С
Время начала подвулканизации (τ_{S1}), мин	0,60	0,86	0,96	0,50	0,53	0,51
Оптимальное время вулканизации (τ_{90}), мин	15,18	15,47	12,49	5,57	4,86	4,20
Минимальный крутящий момент(M_L), дН·м	0,58	0,61	0,81	0,84	0,82	0,76
Максимальный крутящий момент(M_H), дН·м	2,36	2,31	2,95	2,36	2,47	2,81
Скорость вулканизации, %/мин	6,86	6,84	8,67	20,72	25,09	29,10

Таблица 17. Вулканизационные характеристики эластомерных композиций на основе ХБК-9/8,3 с различным содержанием вулканизирующей группы

Основные показатели	ХБК-9/8,3 при 130°C			ХБК-9/8,3 при 150°C		
	А	В	С	А	В	С
Время начала подвулканизации (τ_{S1}), мин	0,81	0,96	0,68	0,54	0,53	0,57
Оптимальное время вулканизации (τ_{90}), мин	8,89	12,27	12,09	4,90	5,02	3,40
Минимальный крутящий момент (M_L), дН·м	0,71	0,74	0,57	0,86	0,67	0,86
Максимальный крутящий момент (M_H), дН·м	2,10	2,53	2,60	2,31	2,41	2,79
Скорость вулканизации, %/мин	12,38	8,84	8,76	23,94	22,27	36,34

Таблица 18. Вулканизационные характеристики эластомерных композиций на основе ХБК-15/14,6 с различным содержанием вулканизирующего агента

Основные показатели	ХБК-15/14,6 при 130°C			ХБК-15/14,6 при 150°C		
	А	В	С	А	В	С
Время начала подвулканизации (τ_{S1}), мин	0,82	0,83	0,70	0,62	0,53	0,55
Оптимальное время вулканизации (τ_{90}), мин	8,50	9,40	9,50	5,90	5,02	5,10
Минимальный крутящий момент (M_L), дН·м	0,75	0,79	0,62	0,70	0,53	0,78
Максимальный крутящий момент (M_H), дН·м	2,52	2,63	2,61	2,31	1,81	2,61
Скорость вулканизации, %/мин	12,0	11,60	11,36	18,93	22,27	21,97

Для дальнейшей работы необходимы образцы, имеющие небольшое время вулканизации при умеренной скорости сшивания композиции. Так при 130°C эластомерные композиции имеют низкую скорость вулканизации 6–12 мин⁻¹, а также длительное время вулканизации 8–15 мин. Таким образом, температура вулканизации 130°C не позволяет достигнуть необходимых показателей.

Было установлено, что оптимальному содержанию вулканизирующего агента и ускорителя вулканизации при 150°C соответствует композиция В, содержащая 6 масс.ч. Хиолового эфира и 2 масс.ч. Квалакса. Данное соотношение вулканизирующего агента и ускорителя является универсальным для создания резин на основе ХБК с различным содержанием галогена [206,207].

С помощью метода дифференциально-сканирующей калориметрии установлена оптимальная температурная область вулканизации [192]. На **рисунке 23** представлена термограмма ДСК эластомерных композиций на основе БК, ХБК-3/3%, ХБК-6/6%, ХБК-9/8,3%, ХБК-15/14,6%, а также образца ХБК-139.

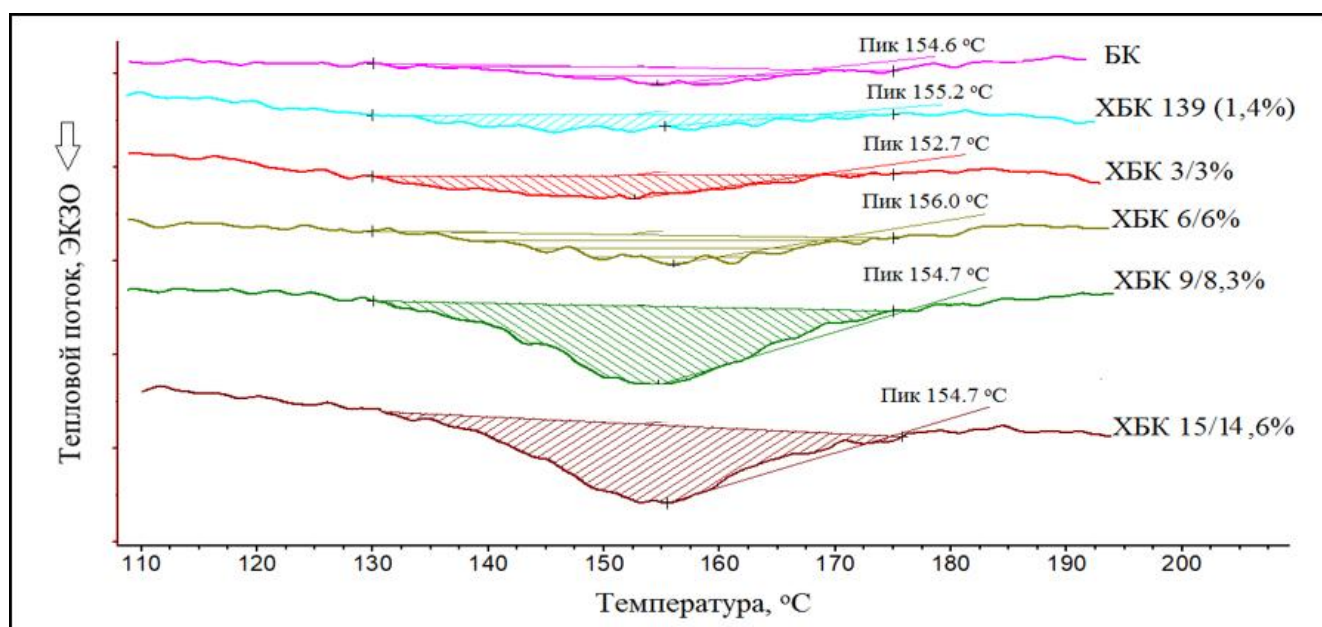


Рисунок 23. Определение температуры вулканизации БК и ХБК с помощью метода ДСК

Из **рисунка 23** видно, что в температурной области 130-170°C наблюдается экзотермический пик с максимумом при $154 \pm 2^\circ\text{C}$, что указывает на наибольшую скорость структурирования образцов ХБК при данной температуре [208] и, таким образом, определяет оптимальную температуру вулканизации ХБК. Изменение содержания хлора в образце в диапазоне от 3 до 14,6 % не влияет на значение оптимальной температуры вулканизации, которая для всех приведенных образцов составляет $154 \pm 2^\circ\text{C}$. Необходимо отметить, что данные ДСК подтвердили

полученную оптимальную температуру вулканизации резиновых смесей, полученную с помощью метода вибрационной реометрии.

3.2.2. Определение физико-механических характеристик резин на основе ХБК с различным содержанием хлора

После выбора оптимального содержания вулканизирующего агента и ускорителя, а также режима вулканизации были проведены испытания физико-механических характеристик полученных резин в соответствии с ГОСТ 270-75. Из резиновых смесей были нарезаны и свулканизованы пластины для определения физико-механических свойств. Штанцевым ножом из свулканизованных пластин вырублены образцы в форме двусторонних лопаток (для испытания на прочность). Испытания проводят на разрывной машине.

В таблице 19 представлены физико-механические характеристики исследованных резин.

Таблица 19. Физико-механические характеристики резин на основе БК и ХБК с различным содержанием хлора (ненаполненные вулканизаты)

Содержание хлора, %	Условная прочность при разрыве, Мпа, $\Delta\pm 0,05$ Мпа	Относительное удлинение, %, $\Delta\pm 15\%$	Относительное остаточное удлинение, %, $\Delta\pm 0,5\%$	Эластичность по отскоку, %, $\Delta\pm 3\%$	Твердость по Шору, усл. ед., $\Delta\pm 3$ ед.
БК	0,91	370	4	21	23
ХБК-3/3	1,08	300	4	18	25
ХБК-6/6	1,07	300	4	21	26
ХБК-9/8,3	1,04	350	4	22	24
ХБК-15/14,6	1,25	360	4	20	29

Установлено, что у образцов резин на основе ХБК3/3; ХБК6/6; ХБК9/8,3; ХБК 15/14,6, полученных методом галоидной механохимической модификации, незначительно увеличены показатели условной прочности (на 40 %) и твёрдости (на 25 %). Следует отметить, что с увеличением содержания галогена в образцах ХБК параметры эластичности по отскоку, относительного удлинения и относительного остаточного удлинения остаются на уровне показателей БК. Тенденция увеличения твердости образцов с ростом содержания галогена в их составе коррелирует с возрастанием значений условной прочности при разрыве. По-видимому, это объясняется увеличением густоты вулканизационной сетки. Механические характеристики вулканизатов бутилкаучука и хлорбутилкаучука в значительной степени определяются его ненасыщенностью. Необходимо отметить, что при вулканизации резин на основе ХБК при температуре более 150°C возможно протекание реакции дегидрохлорирования с образованием дополнительной непредельности.

3.2.3. Определение стойкости к термоокислительной деструкции

С целью изучения комплекса свойств данной резиновой композиции, было проведено исследование термоокислительных процессов, происходящих в образцах резин на основе БК и ХБК с различным содержанием хлора в основной цепи. Скорость термоокисления полимеров обычно выше скорости их термодеструкции. Как правило, термоокисление является причиной быстрого выхода полимерных изделий из строя. Создание эластомерных материалов, обладающих достаточной стойкостью к термоокислению, на сегодняшний день является весьма актуальной задачей. Окисление полимера сопровождается поглощением кислорода, поэтому измерение количества кислорода, поглощенного полимером, является основным методом изучения процесса окисления. Термоокисление полимера проводилось в атмосфере кислорода при

температуре $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$ и $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$ на манометрической установке в условиях ускоренных испытаний при повышенном давлении кислорода (300 мм.рт.ст).

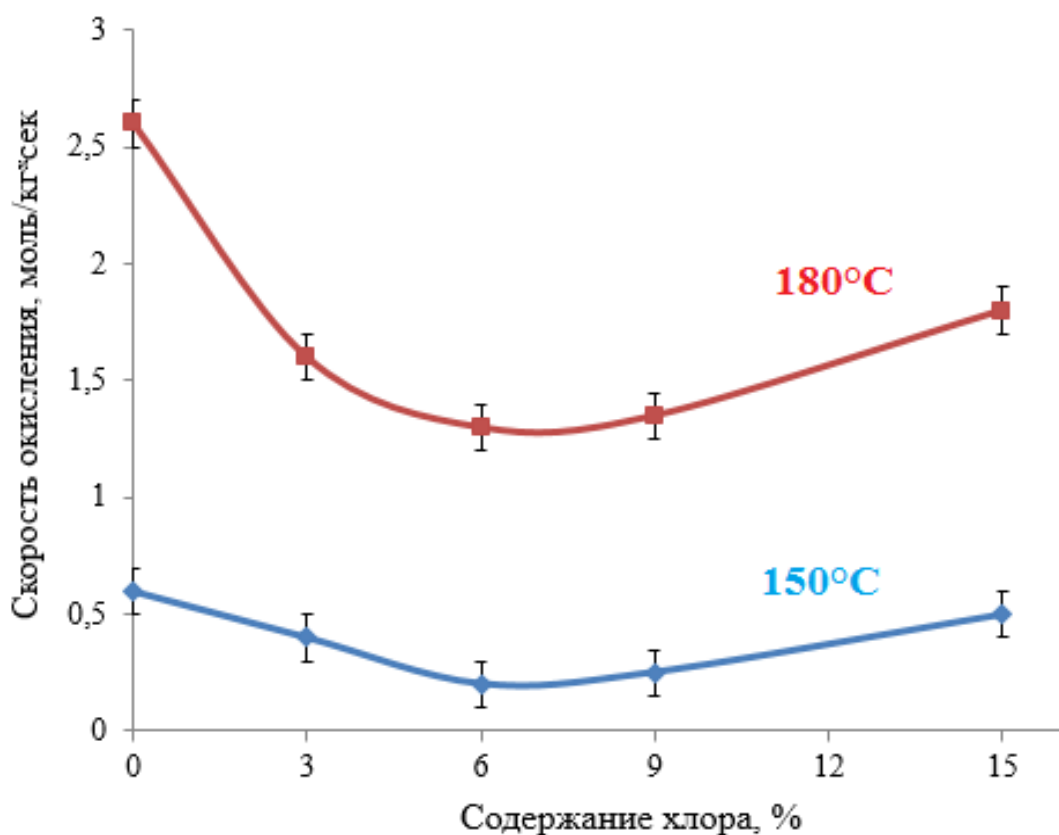


Рисунок 24. Зависимость скорости окисления хлорированного БК от содержания хлора, при $T = 150^\circ\text{C}$ и 180°C , давление кислорода 300 мм рт. ст.

Анализ приведенных данных показывает, что зависимость скорости окисления от содержания галогена носит экстремальный характер с минимумом в области содержания хлора в образце от 3/3 до 9/8,3% при 150 и 180 °C (**рисунок 24**).

С повышением содержания галогена наблюдается увеличение стабильности к термоокислению до 6 мас.% содержания хлора включительно. Дальнейшее увеличение содержания хлора не приводит к увеличению стабильности. Более того, при повышенном содержании хлора (более 6%) интенсифицируется процесс дегидрохлорирования, сопровождающийся образованием $\text{C}=\text{C}$ двойных связей. Известно, что наличие последних приводит к снижению устойчивости к термоокислению. Данное объяснение подтверждается более активным

окислением указанных образцов при повышении температуры до 180°C по сравнению с процессом при 150 °С.

3.2.4. Определение стойкости к агрессивным средам

Набухание в жидкостях, имеющих органическую природу, является одним из характерных свойств резин. Изменение свойств резин при набухании связано с диффузией - проникновением молекул жидкости в межмолекулярные пространства каучука и ослаблением его межмолекулярных связей. Физическим изменениям резины сопутствуют и химические, поскольку после набухания резина более подвержена действию агрессивных сред. Кроме того, жидкости могут экстрагировать из резины пластификаторы, противостарители и другие растворимые ингредиенты, меняя ее состав и свойства [209].

Стойкость резин к агрессивным средам определяли в соответствии с ГОСТ 9.030-74. Испытания проводили в следующих агрессивных средах:

- Растворители (толуол технический, нефрас);
- Масло (масло (техническое) минеральное);
- Кислота (азотная кислота, 58%).

Набухание резин проводили в течение 24, 72 и 168 часов при $T=23\pm 2^{\circ}\text{C}$. Данные по набуханию в агрессивных средах представлены на **рисунках 25-28**.

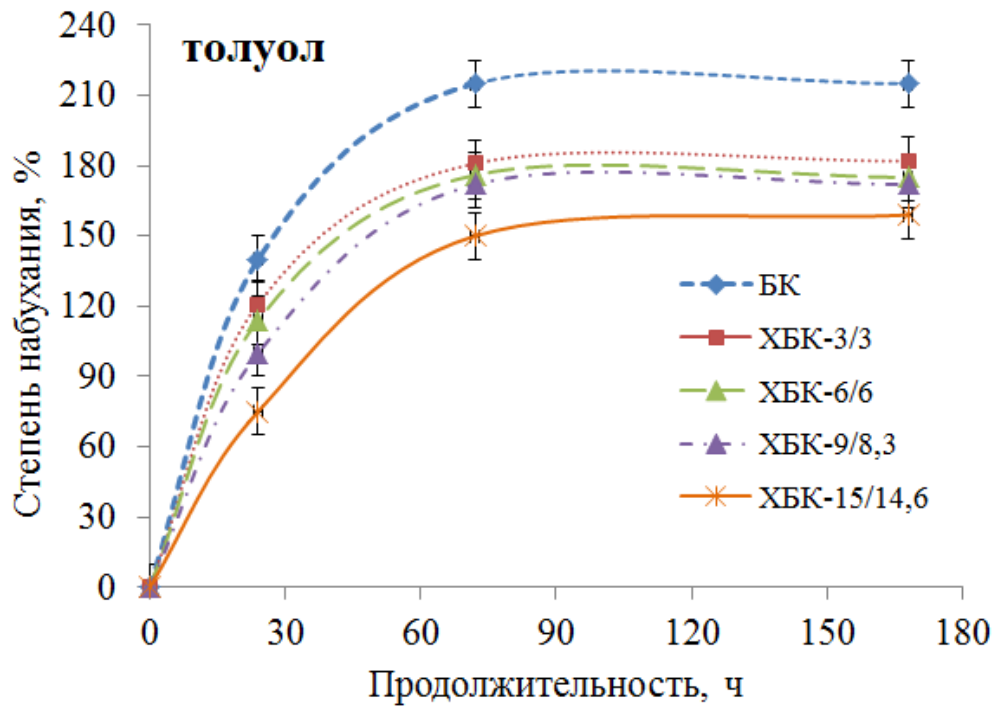


Рисунок 25. Зависимость степени набухания резины на основе БК и ХБК с различным содержанием хлора от продолжительности набухания в толуоле

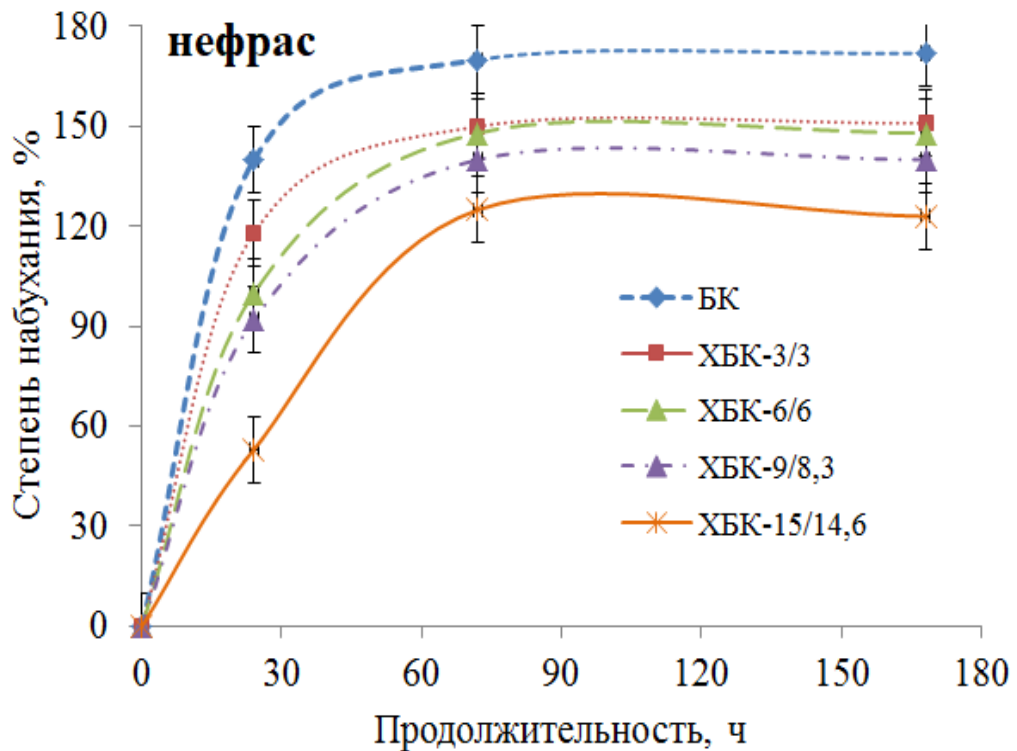


Рисунок 26. Зависимость степени набухания резины на основе БК и ХБК с различным содержанием хлора от продолжительности набухания в нефрасе

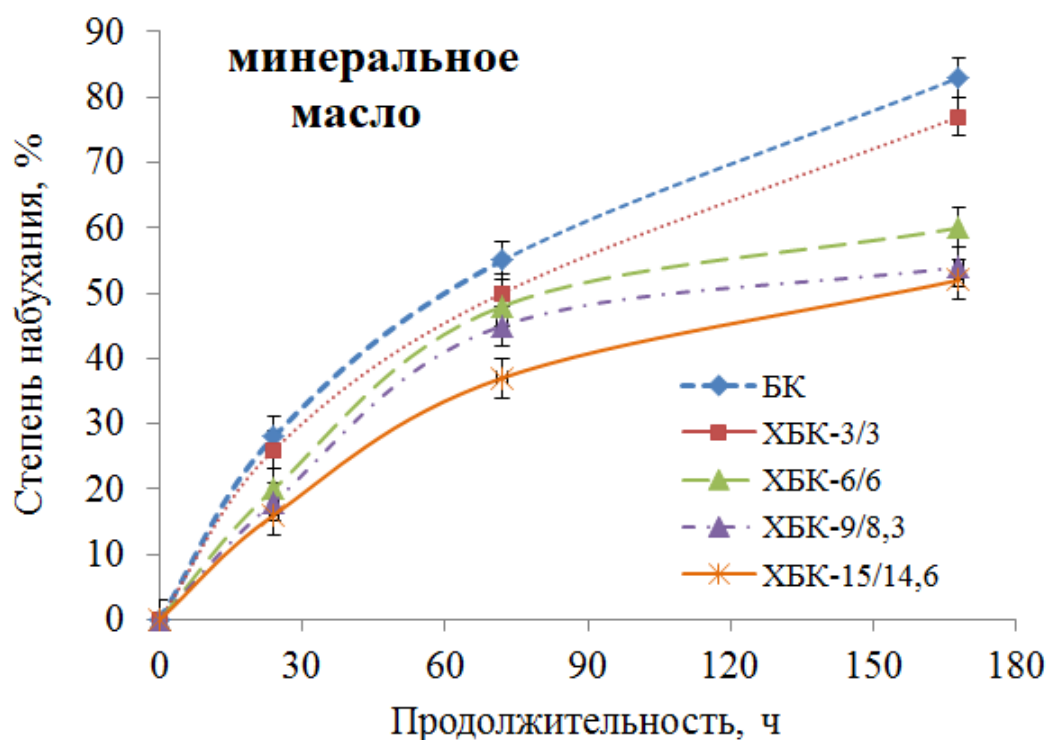


Рисунок 27. Зависимость степени набухания резины на основе БК и ХБК с различным содержанием хлора от продолжительности набухания в минеральном масле

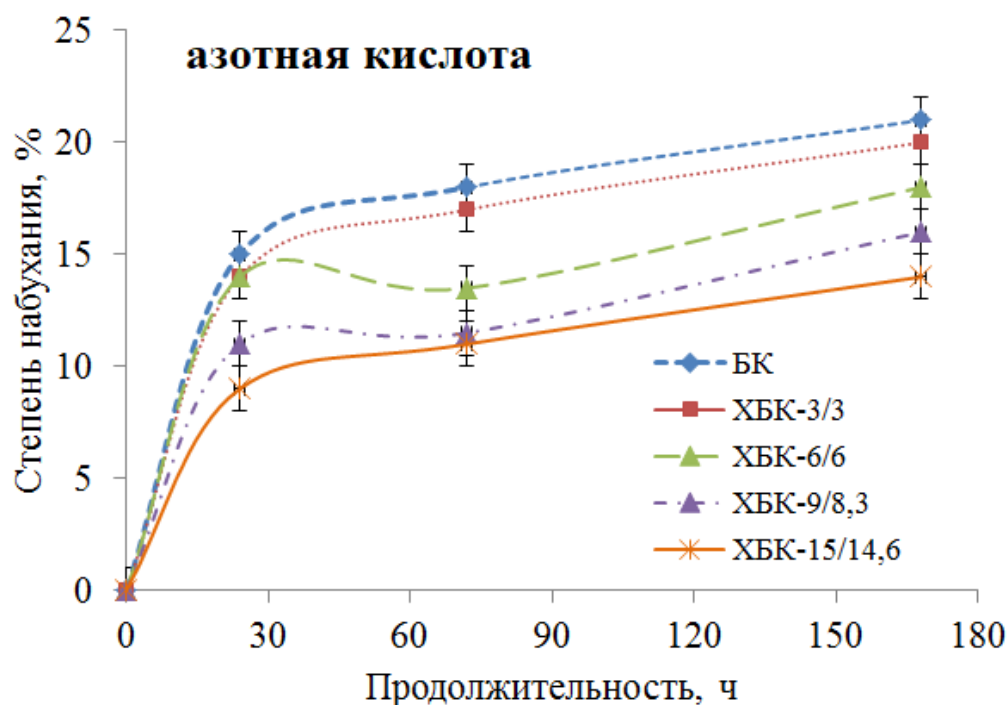


Рисунок 28. Зависимость степени набухания резины на основе БК и ХБК с различным содержанием хлора от продолжительности набухания в азотной кислоте

Анализ приведенных данных показывает, что увеличение содержания галогена в образцах ХБК приводит к увеличению устойчивости резин к набуханию в органических растворителях в среднем на 30-50% и на 50% в азотной кислоте. Резины на основе галоидированных каучуков становятся полярными, вследствие чего они приобретают повышенную стойкость к растворителям.

3.2.5. Применение эластомерного состава на основе ХБК с различным содержанием хлора в качестве резинового клея для создания резинотканевых материалов

Полученные композиции на основе ХБК предполагается применять в области создания резинотканевых композиционных материалов. В связи с этим необходимо было изучить основные технологические параметры исследуемого эластомерного состава по требованиям, предъявляемым к резиновым клеям, используемым для создания резинотканевых материалов.

3.2.5.1. Изучение условной вязкости клеевого состава и содержания сухого вещества (сухого остатка)

Вязкость клея и содержание сухого вещества (сухого остатка) являются одними из важнейших характеристик эластомерных составов, применяемых для создания резинотканевых материалов. От вязкости зависит способ нанесения, расход, поведение клея на поверхности (например, скорость впитывания в материалы с разным размером пор). Вязкость должна обеспечить протекание клея в неровности и поры промазываемого материала, но таким образом, чтобы его значительная часть осталась между склеиваемыми поверхностями. Вязкость так же определяет прочность клеевого соединения, т.к. клеи с меньшей вязкостью лучше проникают в структуру тканей, таким образом, величина вязкости влияет на площадь контакта клея с поверхностью ткани образца. При изучении

разработанной композиции определялась условная вязкость клеевого состава в соответствии с ГОСТ 8420-74 и ГОСТ 9070-75. По графику из ГОСТа 9070-75 было определено значение условной вязкости при температуре $20\pm 2^\circ\text{C}$ на вискозиметре ВЗ-246 с диаметром сопла 6 мм. В **таблице 18** представлены показатели условной вязкости для клеевых композиций с различным содержанием хлора.

Содержание сухого вещества (сухого остатка) в клее - один из показателей технологических свойств клея, характеризующий концентрацию основы клея. Определение сухого остатка в клее, % проводилось в соответствии с ГОСТ 2199-78 (**рисунок 29**).

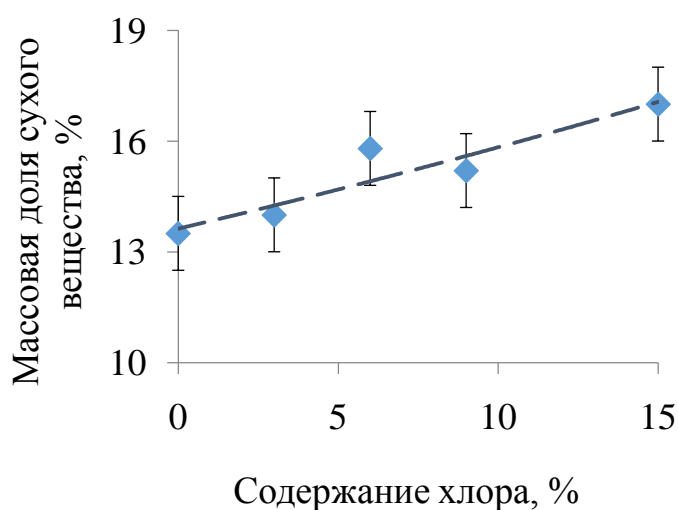


Рисунок 29. Содержание сухого остатка, % в клеевой композиции на основе ХБК при в зависимости от содержания хлора.

Основа эластомерной композиции	Условная вязкость при температуре $20\pm 2^\circ\text{C}$ по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 6 мм, с, $\Delta\pm 0,2\text{c}$
БК	15,9
ХБК 3/3	16,1
ХБК 6/6	15,7
ХБК 9/8,3	15,0
ХБК 15/14,6	15,3

Таблица 20. Условная вязкость клеевых составов на основе ХБК с различным содержанием хлора

Из результатов, приведенных в **таблице 20**, видно, что условная вязкость клеевых композиций находится в диапазоне от 15,0 до 16,1 с, что в соответствии с ТУ 38 1051760-89 для резиновых клеев находится в пределах нормы (10-40 с для резиновых клеев) [203].

Исходя из результатов, представленных на **рисунке 29**, значение массовой доли сухого вещества во всех образцах клеевых композиций находится в

интервале 9-20%, однако из технологических соображений наиболее предпочтительными для целей изготовления резинотканевых материалов являются образцы с содержанием хлора более 6% на основании результатов, полученных при изучении стойкости к агрессивным средам. Резиновые клеи выпускают в виде вязких жидкостей с концентрацией сухого вещества 9-20% [210, 211].

3.2.5.2. Изучение адгезионных свойств

Эластомерные композиции на основе ХБК с различным содержанием хлора были использованы в данной части работы в качестве клеевых составов для холодного и горячего отверждения. Оптимум вулканизации композиций на основе ХБК составляет 7-10 мин при $t=150^{\circ}\text{C}$. В соответствии с ГОСТ 6768-75 была изучена способность крепления разработанных клеевых композиций относительно различных текстильных материалов. Исследована прочность адгезионного контакта после промазки ткани адгезивом, как вулканизованных резинотканевых образцов, так и не вулканизованных. Результаты проведенных исследований приведены в **таблице 21**.

Таблица 21. Прочность связи клеевой композиции на основе БК и ХБК при расслоении в зависимости от содержания хлора

Тип текстильного материала	Характер адгезионного контакта	Когезионная прочность клеевой композиции на основе исходного и хлорированного бутилкаучуков, кН/м, $\Delta \pm 0,1$ кН/м				
		БК	ХБК-3/3	ХБК-6/6	ХБК-9/8,3	ХБК-15/14,6
Х/б ткань (кирза)	не вулканиз.	0,30	0,30	0,60	0,37	0,10
	вулканиз.	0,21	0,70	0,78	0,79	0,98
Полиамидная ткань пропит. (капрон)	не вулканиз.	0,43	0,47	0,67	0,86	0,90
	вулканиз.	0,52	0,47	0,43	0,49	0,67
Полиэфирная ткань (лавсан)	не вулканиз.	0,68	0,44	0,40	0,47	0,55
	вулканиз.	0,17	0,50	0,49	0,60	0,18

Рассмотрим прочность связи клеевых композиций на основе исходного БК и полученных композиций на основе ХБК, которыми были промазаны резиноканевые образцы из полиамидной ткани, пропитанные резорцин-формальдегидной смолой. По результатам исследований, приведённых в **таблице 19**, видно, что пропиточная система положительно влияет на адгезионные характеристики не вулканизованных образцов. Чем больше содержание хлора, тем больше значение прочности связи. Таким образом, проведенные исследования показали, что присутствие хлора в эластомерной клеевой композиции имеет различное влияние на величину адгезии эластомерной композиции относительно различных текстильных материалов. Наиболее высокие значения прочности связи наблюдаются у хлопчатобумажной ткани и пропитанного капрона.

3.2.5.3. Изучение газопроницаемости

Исследование газопроницаемости полученных резиноканевых образцов, проводилось по методу определения водородопроницаемости. Полученные результаты, представленные в **таблице 22**, указывают на низкий уровень газопроницаемости резиноканевых образцов изготовленных с применением клеевых композиций на основе ХБК-6/6 и ХБК 9/8,3.

Таблица 22. Газопроницаемость по водороду для резиноканевых образцов ХБК-6/6 и ХБК-9/8,3

Тип резиноканевых образцов	Газопроницаемость (по водороду), л/м ² × сут. Δ±0,1 л/м ² ×сут.
Х/б тк. пропит. композицией на основе ХБК-6/6	0,50
Х/б тк. пропит. композицией на основе ХБК-9/8,3	0,49
Полиамидная тк. (капрон не пропит.) пропит. композицией на основе ХБК-6/6	0,50
Полиамидная тк. (капрон не пропит.) пропит. композицией на основе ХБК-9/8,3	0,49

3.2.6. Применение эластомерного состава на основе ХБК с различным содержанием хлора в качестве защитного покрытия для резин на основе НК

В данной части работы была проведена серия исследований, направленных на определение эффективности защиты от озонного старения резин на основе натурального каучука (НК) с помощью метода поверхностной модификации эластомерным составом на основе ХБК-9/8,3, полученным по технологии механохимической галоидной модификации. Эффективность поверхностной модификации изучали путем измерения скорости релаксации испытываемых образцов в озono-воздушной смеси при различных деформациях растяжения [212].

Озон является наиболее опасным агрессивным агентом по отношению к диеновым эластомерам, приводящим к интенсивной деструкции полимерных цепей. Для защиты резинотехнических изделий от растрескивания используют различные способы: введение антиозонантов, поверхностная защита с помощью восков, сочетание этих методов [213-215]. В последнее время широкое распространение получил метод совмещения диеновых каучуков с озоностойкими полимерами [215-221]. Эти методы наряду с преимуществами имеют ряд существенных недостатков: выпотевание и вымывание антиозонантов, неспособность восков защищать изделия в деформированном состоянии, термодинамическая несовместимость полимерных компонентов, влияние технологических факторов на стадии изготовления резиновых смесей, привнесение вторым компонентом нежелательных свойств и пр.

В свете сказанного изыскания новых, альтернативных существующим способам, методов защиты изделий из диеновых эластомеров от озонной деструкции является актуальным. Перспективным является использование разработанной в данной работе композиции на основе ХБК в качестве метода поверхностной защиты резины на основе диенового каучука (НК) от озонного старения.

3.2.6.1. Исследование озоностойкости образцов методом релаксации напряжений в озоносодержащей среде

Объектами исследования являлись наполненные резины на основе натурального каучука марки SVR 3L, полученные с использованием стандартной рецептуры. Вулканизация осуществлялась при температуре 150°C в течение 10 мин. На полученные образцы методом макания был нанесен раствор эластомерной композиции на основе ХБК-9/8,3.

Часть образцов с нанесенным покрытием выдерживали при комнатной температуре в течение 48 и 480 часов с целью удаления растворителя, а также исследования влияния воздействия ультрафиолета дневного света на глубины фотоструктурирования покрытия.

На другой части образцов сшивание (вулканизацию) нанесенного покрытия производили методом термостатирования при температуре 150°C в течение 10 мин.

Эффективность защиты от озонного старения резин на основе натурального каучука (НК) с нанесенным защитным покрытием изучали методом релаксации напряжений в озono-воздушной среде. Скорость озонной деструкции образцов была исследована на релаксметре ИХФ-2 в соответствии с ГОСТ 9.026-74 при концентрации озона $8,5 \times 10^{-6}$ моль/л при 30°C и 30-130% деформациях растяжения. Результаты проведенных исследований представлены в **таблицах 23-26**.

Таблица 23. Незащищенные образцы резин на основе НК

Деформация, %	Средняя толщина, мм	Скорость химической релаксации ($v \times 10^{-3}$, мин) $\Delta \pm 5$ ($v \times 10^{-3}$, мин)	Время до разрыва, мин $\Delta \pm 0,5$ мин
30	0,47	410,9	1,8
50	0,45	230,8	8,0

70	0,48	103,7	6,3
90	0,44	60,4	10
110	0,40	39,7	9
130	0,40	48,7	9

Таблица 24. Защищенные образцы резин на основе НК с вулканизованным покрытием на основе композиции с применением ХБК-9/8,3%

Деформация, %	Средняя толщина, мм	Скорость химической релаксации, ($v \times 10^{-3}$, мин) $\Delta \pm 5$ ($v \times 10^{-3}$, мин)	Время до разрыва, мин $\Delta \pm 0,5$ мин
30	0,45	31,5	18
50	0,46	32,6	18
70	0,43	38,6	18
90	0,45	38	12
110	0,46	43,5	12
130	0,45	40,4	12

Таблица 25. Защищенные образцы резин на основе НК с невулканизованным покрытием на основе композиции с применением ХБК-9/8,3%, высушенные за 48

ч.

Деформация, %	Средняя толщина, мм	Скорость химической релаксации ($v \times 10^{-3}$, мин) $\Delta \pm 5$ ($v \times 10^{-3}$, мин)	Время до разрыва, мин $\Delta \pm 0,5$ мин
30	0,46	157	4,5
50	0,47	222	3,8
90	0,46	48,2	3,7
130	0,46	98	2,4

Таблица 26. Защищенные образцы резин на основе НК с невулканизованным покрытием на основе композиции с применением ХБК-9/8,3%, высушенные за 480 ч.

Деформация, %	Средняя толщина, мм	Скорость химической релаксации ($v \times 10^{-3}$, мин) $\Delta \pm 5$ ($v \times 10^{-3}$, мин)	Время до разрыва, мин $\Delta \pm 0,5$ мин
30	0,45	20	5,3
50	0,46	11,6	6
90	0,43	69,6	2,3
130	0,44	67,8	6

Как видно из таблиц 23-26, скорость химической релаксации незащищенных образцов НК гораздо выше скорости химической релаксации защищенных образцов. Различие в скорости озонной деструкции особенно велико при деформации, близкой к критической деформации растяжения [214], равной 30%. Скорость химической релаксации незащищенных образцов при этой деформации равна 411×10^{-3} мин, а защищенных $31,5 \times 10^{-3}$ мин. Далее скорость химической релаксации в незащищенном образце снижается, что вызвано ориентационным эффектом, а скорость в защищенном образце практически не меняется.

Также стоит отметить, что скорость химической релаксации образцов, которые высушивали 480 часов ниже, чем у образцов, которые сохли 48 часов при низких величинах деформации (менее 90%). А при более высоких деформациях скорость озонной деструкции в этих образцах примерно одинакова. Скорость химической релаксации образца с невулканизованным покрытием, который высушивали 480 часов, при низких величинах деформации (менее 90%) ниже, чем скорость защищенного образца с вулканизованным покрытием, но при этом время до разрыва намного меньше. При деформациях более 90% скорость озонной деструкции в образцах с невулканизованным покрытием несколько возрастает. Из этого следует вывод, что покрытие, нанесенное на образцы НК, следует вулканизовать для обеспечения высокой озоностойкости образцов во всем интервале деформаций.

3.2.6.2. Определение физико-механических характеристик

Следующим этапом работы было определение физико-механических характеристик резин на основе НК без защитного покрытия и с нанесенным вулканизированным покрытием, а также их характеристики после воздействия озона с концентрацией $8,5 \times 10^{-5}$ моль/л в ненапряженном состоянии в течение 24 часов при температуре 25°C . Из резиновой смеси были изготовлены образцы для определения физико-механических характеристик. Ранее был определен оптимум вулканизации данной резины. Оптимум вулканизации 10 минут при температуре 150°C . Далее часть образцов была покрыта составом на основе ХБК-9/8,3, высушена и снова термостатирована. Результаты проведения физико-механических испытания данных образцов резин представлены в **таблице 27**.

Таблица 27. Физико-механические свойства резины на основе НК и на основе НК с защитным покрытием после воздействия озона (24ч)

Показатели	Исходная резина на основе НК	Исходная резина на основе НК после воздействия озона (24 ч)	Исходная резина на основе НК + защитное покрытие	Исходная резина на основе НК + защитное покрытие после воздействия озона (24 ч)
Условная прочность при растяжении (МПа) $\Delta \pm 0,5 \text{ МПа}$	18,6	15,1	20,8	21,4
Относительное удлинение, % $\Delta \pm 15\%$	490	460	460	460
Остаточное удлинение, % $\Delta \pm 0,5\%$	19	18	19	15

Физико-механические характеристики, приведенные в **таблице 27**, указывают на то, что прочностные характеристики защищенных образцов

практически не меняются под действием озона и ухудшаются у незащищенных образцов, что свидетельствует об эффективности применения защитного покрытия. Полученные в данном разделе результаты хорошо согласуются с результатами, полученными с применением метода химической релаксации.

3.3. ГАЛОИДНАЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Из литературы известно, что в процессе набухания резин возникает давление набухания; для резин на основе нитрильных каучуков оно может достигать 200-220 атм. [67], что приводит к механодеструкции и механоактивации вследствие разрыва цепей макромолекул сшитого эластомера, т.е. образуется радикальная среда, способная расщеплять фторсодержащий модификатор.

На основании ранее проведенной работы [58], в которой было установлено влияние долгоживущего нитроксильного радикала на процесс расщепления хлор- и бромсодержащих модификаторов, была поставлена цель изучить возможность расщепления фторсодержащего модификатора (фторированного пентакозана $C_{25}H_{32}F_{20}$) в радикальной среде (**рисунок 30**)

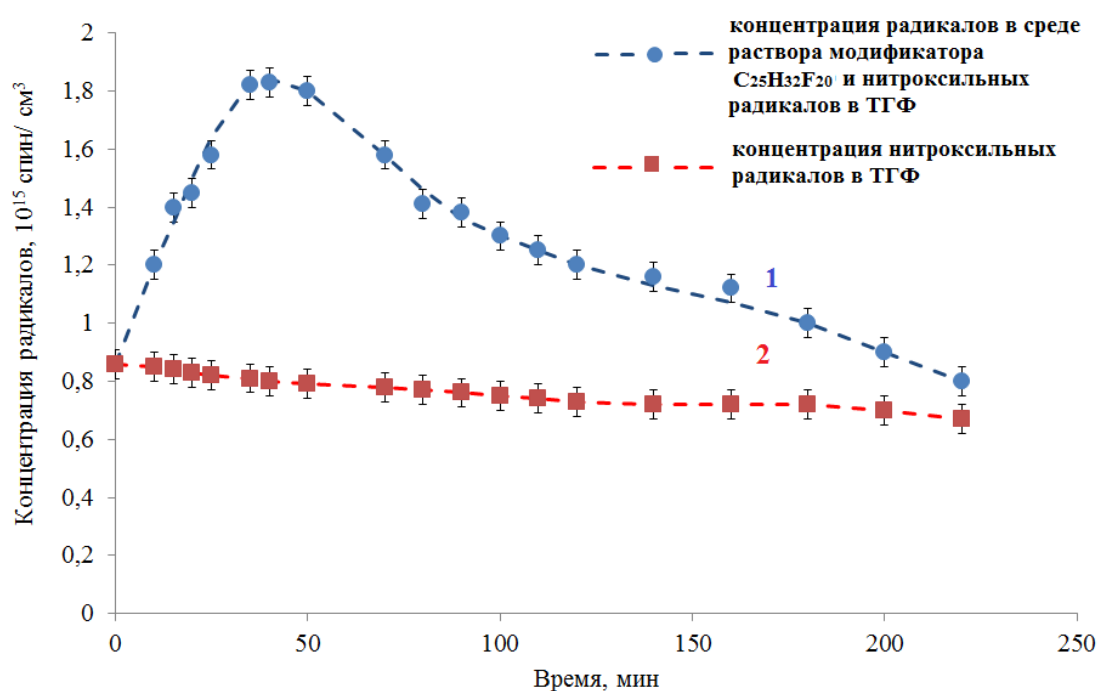


Рисунок 30. Временная зависимость концентрации нитроксильного радикала в ТГФ (зависимость 1) и суммарной концентрации нитроксильного радикала и радикалов, образующихся в результате расщепления $C_{25}H_{32}F_{20}$, в ТГФ (зависимость 2)

Из **рисунка 30** видно, что концентрация нитроксильных радикалов в ТГФ незначительно снижается относительно их исходной концентрации (от $0,86 \cdot 10^{15}$ спин/см³ до $0,76 \cdot 10^{15}$ спин/см³). В то время как концентрация радикалов в среде $C_{25}H_{32}F_{20}$ и нитроксильного радикала в ТГФ увеличивается в первые 40 мин. Это объясняется расщеплением модификатора $C_{25}H_{32}F_{20}$ под действием стабильных нитроксильных радикалов. Далее концентрация радикалов снижается и практически достигает исходной концентрации нитроксильных радикалов. Это объясняется тем, что спустя 40 минут начинают преобладать реакции рекомбинации.

Так как в тетрагидрофуране происходит неполное растворение фторсодержащего модификатора, то для следующего эксперимента в качестве растворителя был взят 1,1,2-трифтортрихлорэтан, являющийся хорошим растворителем для фторсодержащих органических соединений (**рисунок 31**).

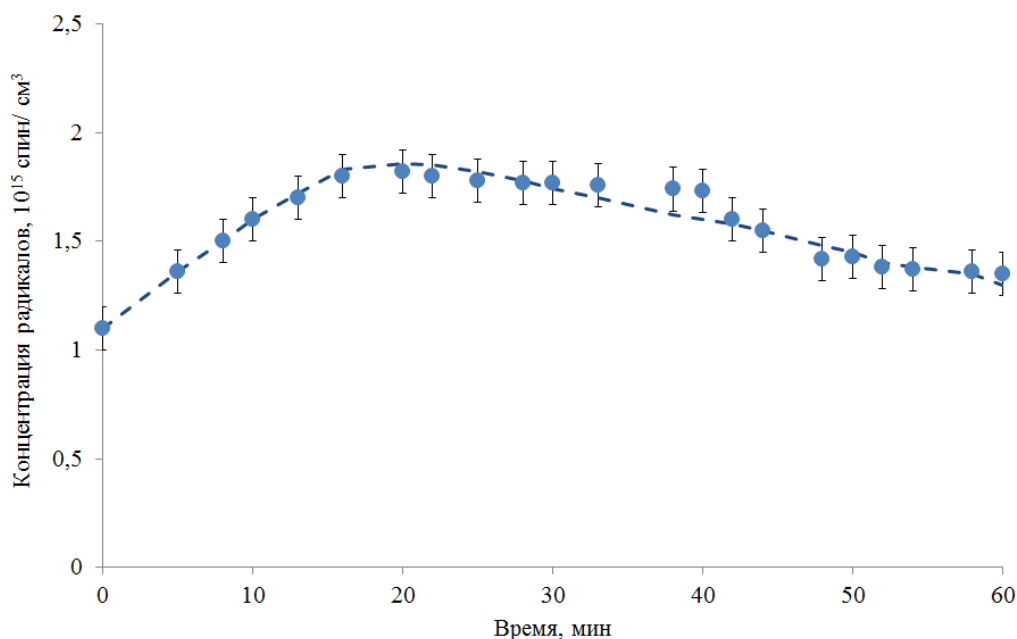


Рисунок 31. Временная зависимость суммарной концентрации радикалов в среде раствора $C_{25}H_{32}F_{20}$ и нитроксильного радикала в 1,1,2-трифтортрихлорэтано

Из **рисунка 31** видно, что в течение первых 20 мин. наблюдается увеличение концентрации радикалов, далее от 20 до 60 мин. наблюдается уменьшение концентрации радикалов. Наблюдаемое изменение концентрации радикалов объясняется тем, что в течении первых 20 мин. идет увеличение концентрации радикалов за счет расщепления модификатора. Дальнейшее уменьшение концентрации радикалов является результатом протекания реакции рекомбинации. Реакция рекомбинации протекает за счет взаимодействия радикалов между собой и с нитроксильным радикалом.

Таким образом, обнаружено, что 1,1,2-трифтортрихлорэтан взаимодействует с нитроксильным радикалом с образованием радикалов. Был проведен эксперимент, в котором в кварцевую рабочую кювету помещался 1,1,2-трифтортрихлорэтан и снимался ЭПР-спектр. Результаты ЭПР-исследований показали отсутствие сигналов радикалов. Затем в кювету поместили нитроксильный радикал и изучали изменение концентрации радикалов во времени. Полученные данные представлены на **рисунке 32**.

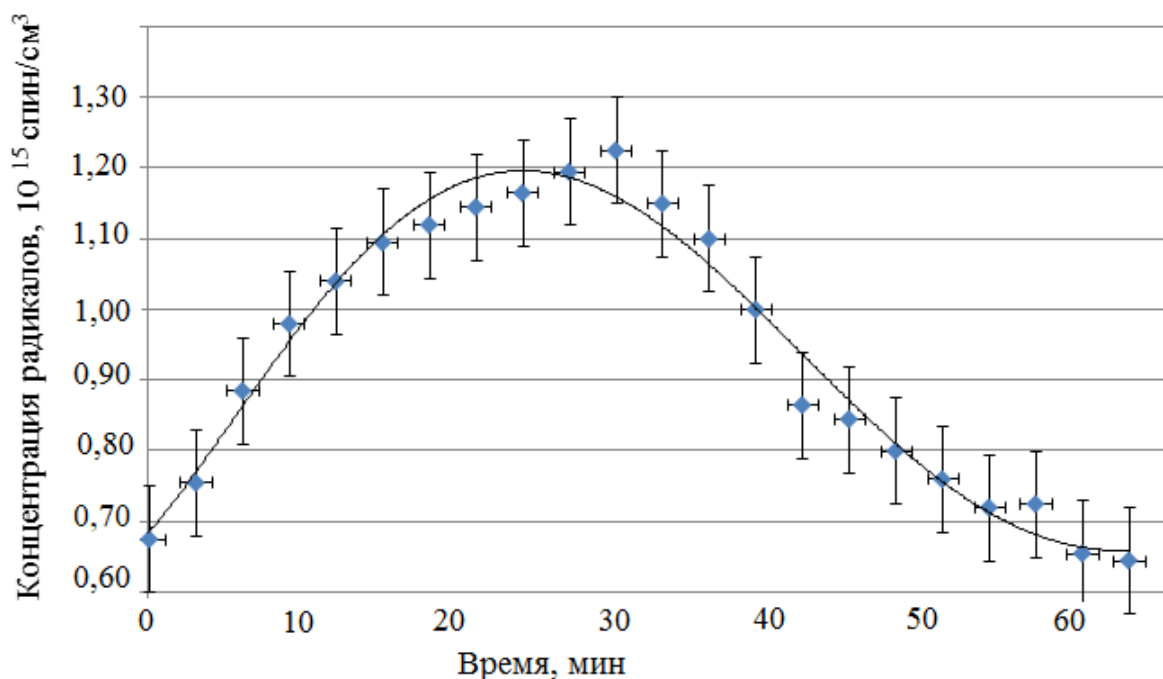


Рисунок 32. Временная зависимость суммарной концентрации радикалов в среде раствора нитроксильного радикала в 1,1,2-трифтортрихлорэтано

Из полученных данных можно сделать вывод, что 1,1,2-трифтортрихлорэтан может быть также использован в качестве самостоятельного галоидсодержащего модификатора для проведения галоидной модификации каучуков.

Исходя из результатов проведенного исследования о возможности радикального расщепления фторсодержащих соединений, предположено что в присутствии радикальной среды (как в результате набухания резины, так и в присутствии стабильного нитроксильного радикала) фторсодержащие предельные углеводороды такие как 1,1,2-трифтортрихлорэтан и фторированный пентакозан ($C_{25}H_{32}F_{20}$) способны распадаться по радикальному механизму на галоидсодержащие фрагменты. Под действием радикалов происходит разрыв молекулы фторированного пентакозан ($C_{25}H_{32}F_{20}$) по наименее прочной связи С-С и растворителя 1,1,2-трифтортрихлорэтано по наименее прочным связям (С-Cl) или (С-С) исходя из данных по энергии разрыва (диссоциации) химических связей (таблица 28) [222].

Таблица 28. Энергия разрыва (диссоциации) химических связей

Энергия разрыва (диссоциации) химических связей, кДж/моль				
Связь	C-F	C-C	C-Cl	C-H
E_D	485	336	330	415

Таким образом, на основании полученных результатов расщепления фторсодержащих соединений в радикальной среде, предполагалось, что вследствие выдержки резин на основе БНК в течение различного времени в 10% растворе фтормодификатора ($C_{25}H_{32}F_{20}$) в трифтортрихлорэтано радикалы, образовавшиеся при набухании резин на основе БНК, будут инициировать радикальный распад как фторсодержащего растворителя, так и растворенного фторпарафина на фторсодержащие фрагменты, способные сшиваться с поверхностью эластомера.

3.3.1. Галоидная механохимическая модификация поверхности резин на основе БНК в растворе фторсодержащего модификатора

Модификация поверхности резин на основе БНК осуществлялась путем выдержки в 10-% растворе фторпарафина ($C_{25}H_{32}F_{20}$) в 1,1,2-трифтортрихлорэтано. В рамках изучения комплекса свойств образцов поверхностно модифицированных резин на основе БНК в растворе фторсодержащего модификатора было изучено влияние зависимости времени модификации на стойкость к термоокислению (**рисунок 33**), физико-механические характеристики (**таблица 29**) и стойкость к агрессивным средам (**таблица 30**).

Исследование влияния процесса термоокисления на модифицированные образцы резины на основе БНК проводилось на манометрической установке (в соответствии с ГОСТ ISO 188-2013) при температуре $T = 150^\circ C$ и давлении

кислорода $PO_2 = 300$ мм. рт. ст. На основании полученных экспериментальных данных были построены кинетические кривые (**рисунок 33**) для образцов с разным временем модификации (24ч, 72ч, 144ч) и исходного образца резины на основе БНК.

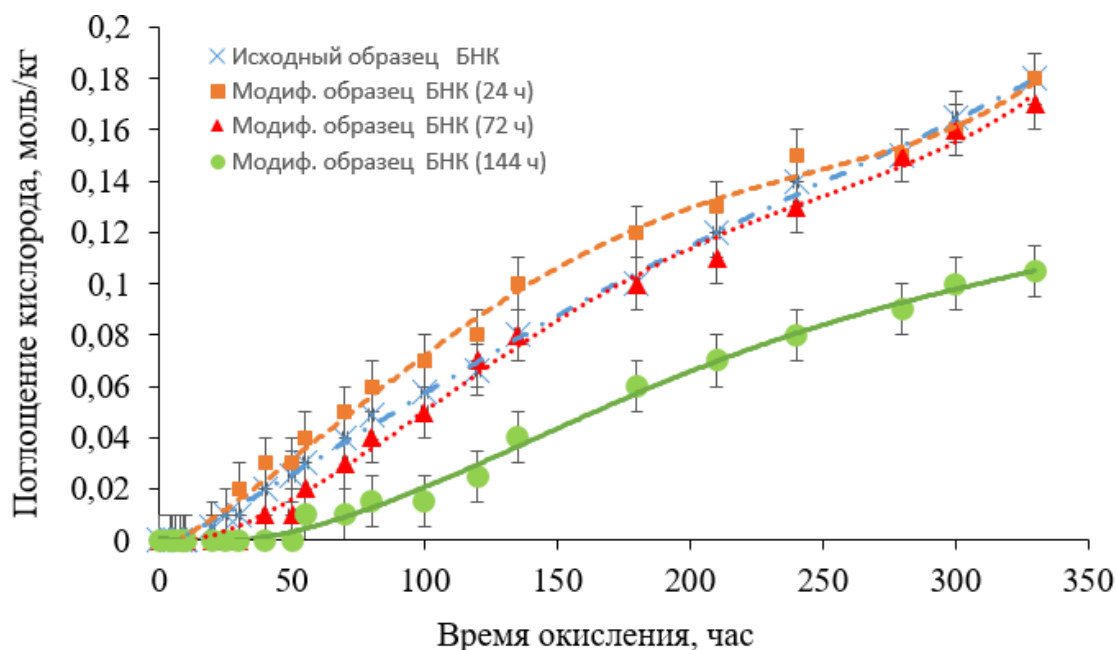


Рисунок 33. Кинетические кривые поглощения кислорода при $150^{\circ}C$ образцов резин на основе БНК, подвергнутых разному времени модификации

Анализ временной зависимости поглощения кислорода модифицированными образцами показывает, что только модификация образцов более 144 часов снижает скорость поглощения кислорода образцами, т.е. приводит к повышению устойчивости к термоокислению. Модификация образцов 72 часа и менее приводит только к поверхностной модификации резин, не сказывающейся на увеличении устойчивости. Зависимость физико-механических характеристик модифицированных резин от времени выдержки в растворе модификатора представлена в **таблице 29**.

Таблица 29. Зависимость физико-механических характеристик резин на основе БНК от времени модификации в растворе фторсодержащего модификатора

Физико- механические свойства		Условная прочность при растяжении МПа ($\Delta \pm 0,2$ МПа)	Отн. удлинение, % ($\Delta \pm 10\%$)	Отн. остаточное удлинение, % ($\Delta \pm 0,5\%$)	Эластичность по отскоку, % ($\Delta \pm 0,5\%$)	Твёрдость по Шору, усл.ед. ($\Delta \pm 1$ ед.)
Тип резины						
Исх. резина на основе БНК		9,7	590	8	32	57
Модифицированная резина на основе БНК	24ч	12,3	480	8	31	63
	72ч	13,1	440	7	30	63
	144ч	13,6	460	7	30	64

Установлено, что с увеличением времени модификации в растворе фторпарафина в трифтортрихлорэтано увеличивается прочность и уменьшается относительное удлинение. Данные результаты свидетельствуют о том, что происходит галоидная модификация в объеме образцов резин на основе БНК. Тенденция увеличения стойкости к термоокислению и улучшению физико-механических характеристик с ростом времени модификации свидетельствует о повышении степени объемной модификации резин.

Из литературных источников [9] известно, что покрытия и резины на основе хлор- и фторсодержащих каучуков обладают повышенной устойчивостью к воздействию агрессивных сред (кислоты, щелочи, органические растворители). Так как была проведена галоидная модификация поверхности резины, представляет интерес изучить изменение стойкости резин на основе БНК к воздействию агрессивных сред после модификации галогенсодержащими соединениями в зависимости от времени модификации.

Стойкость резин к агрессивным средам была определена в соответствии с ГОСТ 9.030-74. Испытания проводились в следующих агрессивных средах:

- Органические растворители (бензин Нефрас С2 80/120);
- Кислоты (соляная кислота (35%), азотная кислота (58%));
- Минеральное масло.

Набухание резин проводилось в течение 24, 48 и 168 часов при $T=22\pm 2^{\circ}\text{C}$. Данные по набуханию в агрессивных средах представлены в **таблице 30**.

Таблица 30. Зависимость степени набухания исходных и модифицированных образцов резины (БНК) от времени экспонирования в агрессивных средах

Агрессивная среда	Степень набухания образцов, % $\Delta\pm 0,2\%$								
	Исходный образец			Модифицированный образец (48 ч)			Модифицированный образец (72 ч)		
	Время набухания, ч			Время набухания, ч			Время набухания, ч		
	24	72	168	24	72	168	24	72	168
Масло	2,7	2,7	2,7	1,4	1,3	1,6	1,0	1,6	1,3
Бензин	2,7	4,0	5,3	1,3	2,6	2,6	1,7	2,7	2,7
Соляная к-та	8,0	9,5	16,0	1,5	2,0	5,9	0,2	3,0	5,0
Азотная к-та	48,0	P	P	29,3	32,0	37,0	20,5	26,0	34,0
P – образец разрушился в ходе эксперимента.									

Модификация образцов резины в течение 48 и 72 часов приводит к значительному снижению степени набухания в бензине, а также в соляной и азотной кислотах (**таблица 30**).

С помощью метода ЭПР-спектроскопии была измерена динамика изменения молекулярной подвижности в процессе механохимической модификации резин на основе БНК, предварительно выдержанных в 10%-ом растворе фторпарафина в 1,1,2-трифтортрихлорэтаноле (**рисунок 34**).

Степень присоединения фторсодержащих фрагментов к резине на основе БНК оценивали по изменению времени корреляции радикала-зонда, введённого в образцы резин, подвергнутых модификации при различных временных интервалах.

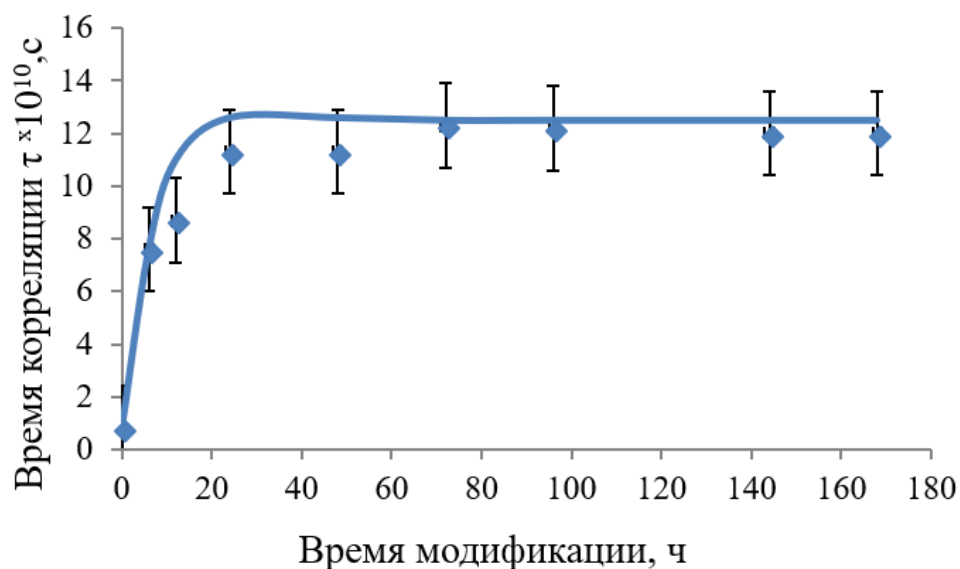


Рисунок 33. Зависимость времени корреляции радикала-зонда от времени выдержки резины на основе БНК в растворе фторпарафина $C_{25}H_{32}F_{20}$ в 1,1,2-трифтортрихлорэтано

Как видно из данных, приведённых на **рисунке 33**, время корреляции радикала-зонда возрастает на порядок: от $0,8 \times 10^{10}$ с до $11,3 \times 10^{10}$ с после предварительной выдержки в растворе модификатора и далее, незначительно возрастая, достигает значения $12,0 \times 10^{10}$ с.

Увеличение времени корреляции радикала-зонда, введённого в образцы резин, объясняется увеличением жесткости модифицированных вулканизатов в результате их галоидирования в объеме резины за счет повышения их полярности.

3.3.2. Галоидная механохимическая модификация поверхности резины с помощью эластомерной композиции на основе фторкаучука (СКФ-32)

Несмотря на высокую стоимость, резины из фторкаучуков не имеют альтернативы применения в авиационной и космической технике, в атомной и химической промышленности. Следовательно, возникает необходимость упростить и по возможности удешевить способ получения резин с близким свойствами к резинам на основе фторкаучуков. Для проведения модификации поверхности резины на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) был разработан полимерный композиционный состав на основе фторкаучука (СКФ-32). Предполагалось, что композиционный состав должен покрывать поверхность резины и, после сушки и последующего термостатирования, совулканизовываясь с резиновой подложкой (БНК), придавать резиновому изделию свойства резин на основе фторкаучука.

В качестве растворителя каучука СКФ-32 в эластомерной композиции был выбран метилэтилкетон (МЭК). В качестве вулканизирующего агента использовался хиноловый эфир (ХЭФ), способный к структурированию галогенсодержащих каучуков. В качестве модификатора был использован хлорпарафин ($C_{30}H_{38}Cl_{24}$); в качестве ускорителя вулканизации - «Квалакс Ц1». Важно отметить, что и ускоритель, и вулканизирующий агент хорошо растворяются в МЭК. Рецептuru покровного композиционного материала (10% раствор) на 100 масс.ч. каучука приведена в **таблице 31**.

Таблица 31. Рецептатура покровного композиционного материала на основе фторкаучука

Наименование ингредиента	Содержание масс.ч. на 100 масс.ч. каучука
СКФ-32	100
$C_{30}H_{38}Cl_{24}$	12
Квалакс Ц1	2
ХЭФ	6

С целью определения оптимальной температуры вулканизации эластомерного композиционного материала (СКФ-32 + ХЭФ + Квалакс Ц1) был приготовлен 10% раствор эластомерной композиции в МЭК. Из приготовленного раствора была получена пленка с помощью высушивания в чашке Петри до постоянного веса. Образец полученной пленки был исследован с помощью метода дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для определения оптимальной температура вулканизации (**рисунок 34**).

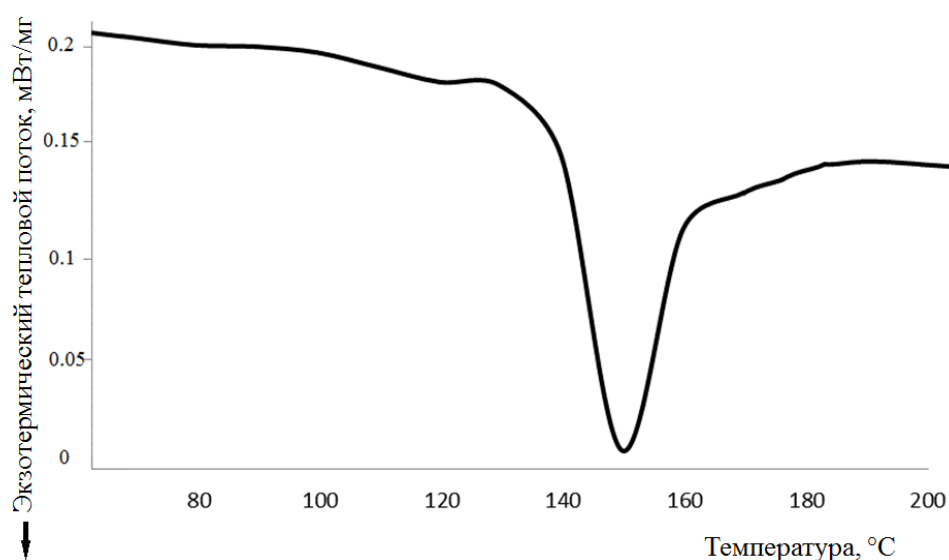


Рисунок 34. Определение температуры вулканизации покровного полимерного композиционного материала на основе фторкаучука с помощью метода ДСК

Из данных, приведенных на **рисунке 34** видно, что в интервале температур 140°C – 170°C образуется экзотермический пик с максимумом в области $150\pm 3^{\circ}\text{C}$. Таким образом, максимальная скорость тепловыделения наблюдается при температуре $150\pm 3^{\circ}\text{C}$, что указывает на максимальную скорость структурирования эластомерной композиции на основе каучука СКФ-32 при данной температуре и соответствует оптимуму вулканизации.

В качестве резиновой подложки для проведения модификации поверхности резины с помощью эластомерной композиции на основе СКФ-32 была выбрана резина на основе БНК. Предполагалось, что выбранный образец резины на основе БНК при нанесении на него полимерного раствора на основе СКФ-32 в МЭК будет набухать в нём, что облегчит проникновение СКФ-32 в структуру подложки и, как следствие, будет образована единая с подложкой структура. Для проверки данного предположения была исследована способность резины на основе БНК к набуханию в МЭК. Данные представлены на **рисунке 35**.

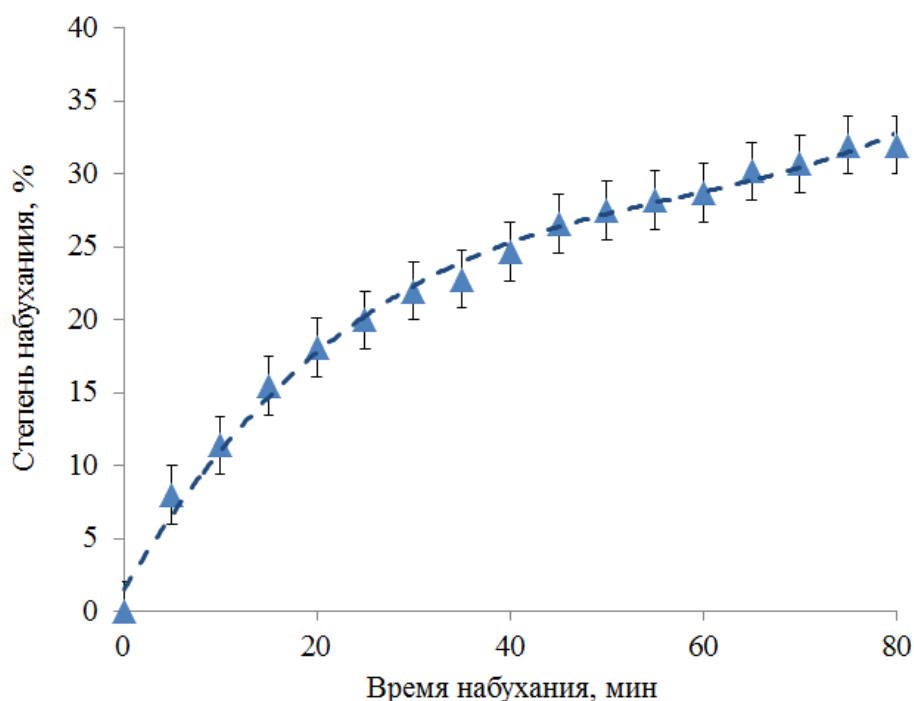


Рисунок 35. Кинетика набухания резины на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) в метилэтилкетоне (МЭК)

В ходе проведения исследования кинетики набухания образца резины на основе БНК было установлено, что данная резина обладает высокой способностью к набуханию в МЭК, что, в свою очередь, позволит облегчить проникновение СКФ-32 в структуру образца резины с целью создания поверхностно модифицированного слоя резиновой подложки.

Из литературы известно, что процесс набухания сшитых эластомеров сопровождается механохимическими превращениями в виде механодеструкции и механоактивации [6]. Также известно, что в процессе набухания резин возникает давление набухания, для нитрильных каучуков оно составляет порядка 200-220 атмосфер, что запускает процесс механоактивации и механодеструкции в виде разрыва цепей макромолекул сшитого эластомерного материала [67]. Из вышеупомянутого следует, что процесс набухания сшитых эластомеров композиционных материалов сопровождается механохимическими превращениями в виде механодеструкции и механоактивации, что приводит к образованию реакционно активных групп (а именно, свободных радикалов) и функциональных групп деформированных эластомерных цепей, по которым может осуществляться совулканизация композиций на основе СКФ-32.

3.3.3. Различные способы поверхностной модификации резин на основе БНК

Для проведения модификации поверхности резины на основе БНК были изготовлены резиновые подложки в виде 2 мм пластины для определения физико-механических характеристики по ГОСТ 270-75 и «ирисок» для проведения испытаний на истирание по ГОСТ 426-77 на машине МИ-2 (Россия).

Был проведен анализ различных способов модификации поверхности резин и отобраны для исследования следующие четыре типа модификации (**таблица 32**).

Таблица 32. Описание методов поверхностной модификации

Наименование типа модификации поверхности резины	Описание процесса проведения поверхностной модификации
(M1)	В качестве модифицирующего состава использовали композицию на основе 10% раствора фторкаучука в метилэтилкетоне (МЭК) и хлорсодержащего модификатора (6%) с добавлением 6 м.ч. ХЭФ и 2 м.ч. КВ. Общее количество слоёв - 4 слоя. После полного высыхания состава образцы были подвергнуты термостатированию при $T^{\circ}=150$ в течение 10-12 мин.
(M2)	Образцы резины на основе БНК (пластины и ириски) были предварительно подвергнуты набуханию в МЭК. Затем на образцы был нанесен 10% раствор эластомерной композиции на основе СКФ-32 с помощью кисти. Общее количество слоёв модифицирующего состава составило 4 слоя. После полного высыхания состава образцы были подвергнуты термостатированию при $T=150^{\circ}\text{C}$ в течение 10-12 мин.
(M3)	Данную модификацию проводили, основываясь на результатах исследований (глава 3.3) в области получения фторсодержащих эластомеров. Образцы резины на основе бутадиен-нитрильного каучука помещали в 10% раствор фторпарафина в 1,1,2-трифтортрихлорэтаноле и выдерживались в течение 24 часов.
(M4)	Образцы резины на основе БНК (пластины и ириски) для модификации были погружены в раствор

	эластомерной композиции на основе СКФ-32 на 15 минут. После полного высыхания состава образцы были подвергнуты термостатированию при $T=150^{\circ}\text{C}$ в течение 10-12 мин.
--	---

Для оценки коэффициента трения и истираемости резин была использована машина МИ-2. После осуществления модификации образцов резин на основе БНК были проведены испытания по изучению истираемости модифицированных резин, а также их физико-механических свойств. Результаты исследований приведены в **таблицах 33 и 34**.

Таблица 33. Зависимость истираемости резины и коэффициента трения от типа подложки и образца резины

Тип материала шлифовального круга	Тип испытуемой резины	Истираемость резины $\text{см}^3/\text{кВтч}$ ($\Delta \pm 0,5 \text{ см}^3/\text{кВтч}$)		Коэффициент трения усл.ед $\Delta \pm 0,5 \text{ усл.ед.}$	
		Количество оборотов			
		200	3000	200	3000
Фторопластовая пленка (эталон)	Без модификации	0,00	0,00	0,69	0,65
Ст 25	Исходная резина	174	-	0,95	-
CrNO	M1	98,9	-	1,55	-
Ст 25	M2	163	-	0,80	-
CrNi	M2	101	-	1,41	-
Ст 25	M3	1,76	1,38	0,50	0,49
Ст 25	M4	68,1	-	0,93	-
CrNi	M4	66	-	0,85	-

В качестве эталона была взята композиция из исходной резины на основе БНК и фторопластовой пленки. Коэффициент истираемости данной композиции сравнивали с данными по истираемости резины, модифицированной в

соответствии с описанными выше способами. Далее в качестве подложки использовали сталь 25 и резину на основе БНК, модифицированную по первому типу. Как можно наблюдать из таблицы, значения истираемости резины, модифицированной по типу М1, относительно стали 25 существенно выше, чем у эталона, как и коэффициент трения. При использовании в качестве подложки хромоникелевого сплава, истираемость снижается, а коэффициент трения растет.

Второй способ модификации (М2) также не оказал значительного эффекта на снижение показателей истираемости и коэффициента трения. При использовании в качестве подложки хромированную сталь, истираемость снижается, а коэффициент трения растет. У образцов, модифицированных по типу М4 немного снизилась истираемость. Образцы, модифицированные по типу М3 показали снижение истираемости на два порядка и достаточно низкие (по сравнению со всеми остальными образцами) значения коэффициента трения. Стоит отметить, что значения коэффициента трения у образцов, модифицированных по типу М3, ниже, чем у фторопластовой пленки и исходной резины (эталон). Таким образом, третий тип модификации поверхности резины на основе БНК наиболее приемлем для проведения дальнейших исследований.

Физико-механические свойства резин на основе БНК по первому, второму, третьему и четвертому способу модификации представлены в **таблице 34**.

Таблица 34. Зависимость физико-механических резин от типа модификации

Тип модификации	Усл. напряжение при 100%, МПа $\Delta \pm 0,5$ МПа	Усл. напряжение при 300%, МПа $\Delta \pm 0,5$ МПа	Усл. прочность при растяжении, МПа $\Delta \pm 0,5$ МПа	Отн. удлинение при разрыве, % $\Delta \pm 10$ %	Отн. остаточная деформация после разрыва, % $\Delta \pm 2$ %	Твердост, ус.ед. $\Delta \pm 1$ ус.ед.
Норма	-	8,83 \pm 2,9 4	не менее 9,85	475 \pm 150	не более 30	54- 67
Исх. резина	2,05	6,83	10,17	580	9	57

M1	2,68	8,29	10,81	530	12	61
M2	3,03	8,50	10,60	490	9	63
M3	3,82	9,87	12,29	490	6	68

Исходя из данных **таблицы 34**, видно, что относительно исходной резины образец, модифицированный по первому типу модификации, имеет более высокие показатели условной прочности, твердости и более низкое значение относительного удлинения. У образца, модифицированного по типу M2 наблюдается улучшение физико-механических показателей как относительно исходной резины, так и относительно образца, модифицированного по типу M1.

Полученная по третьему типу модификации резина превосходит все остальные по прочности и по остаточной деформации. Относительное удлинение остается таким же, как у образца по второму типу модификации (M2), но это значение является наилучшим из всех рассмотренных. Показатель твердости является близким к норме. Нужно отметить, что у всех образцов резин (исходная, M1, M2, M3) показатель остаточной деформации является существенно более низким, чем заявленный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы были установлены закономерности протекания механохимических превращений несшитого эластомера-бутилкаучука в процессе его набухания в органическом растворителе. При изучении низкотемпературного процесса механохимической галоидной модификации установлено интенсификация деструкционных процессов. Впервые в процессе галоидной механохимической модификации эластомер в растворе галогенсодержащего углеводорода получены каучуки с повышенным содержанием хлора до 14,6 мас.%.

С целью практического применения полученных результатов, была отработана технология и получены вулканизаты галоидированных эластомеров, а также проведен сравнительный анализ свойств эластомерных композиций (резиновых смесей и резин), применяемых для создания резинотехнических изделий.

На основании проведенных в диссертационной работе исследований могут быть сделаны следующие выводы:

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности механохимических превращений несшитого эластомера-бутилкаучука в процессе его набухания в органическом растворителе: давление набухания приводит к разрыву макромолекул каучука, сопровождающегося образованием радикалов, уменьшением ММ, сужением ММР и образованием гель-фракции.
2. Обнаружена интенсификация механохимических деструкционных процессов при понижении температуры.
3. Впервые в процессе галоидной механохимической модификации эластомера в растворе галогенсодержащего углеводорода получены каучуки с повышенным содержанием хлора до 14,6 мас.%.

4. Установлено влияние содержания галогена на свойства вулканизатов бутилкаучука. Увеличение содержания хлора не влияет на значение оптимальной температуры вулканизации, увеличивает прочность резин, повышает стойкость к термоокислению, а также масло-, бензо- и кислотостойкость.
5. Показана высокая эффективность эластомерной композиции на основе хлорированного бутилкаучука в качестве защитного покрытия диеновых эластомеров от озонной деструкции. В области наиболее опасных критических деформаций ($\epsilon=30\%$) стойкость вулканизатов НК к озонному старению возрастает на порядок.
6. Показана перспективность использования полученных ХБК в качестве клеевых адгезивов для создания резинотканевых материалов, применяемых для создания пневмоконструкций.
7. Установлено, что в присутствии радикалов (как образующихся при воздействии давления набухания, так и в присутствии стабильного нитроксильного радикала) фторсодержащие предельные углеводороды (например, 1,1,2-трифтортрихлорэтан и фторированный пентакозан $C_{25}H_{32}F_{20}$) способны распадаться по радикальному механизму на галоидсодержащие фрагменты.
8. Определены оптимальные условия проведения поверхностной модификации резин на основе БНК. Установлено, что модификация приводит к повышению физико-механических свойств модифицированной резины, уменьшению истираемости на два порядка, коэффициента трения в 2 раза, увеличению устойчивости к термоокислению и воздействию агрессивных сред (масло-бензостойкость, кислотостойкость).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: учебник для студентов химических факультетов университетов / А. М. Шур. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Высшая школа, 1981. - 656 с.
2. Кузьминский А.С. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров / А. С. Кузьминский, С. М. Кавун, В. П. Кирпичев. – М.: Химия, 1976. - 368 с.
3. Туторский И.А. Химическая модификация эластомеров / И.А. Туторский, Е.Э. Потапов, А.Г. Шварц. – М.: Химия, 1993. - 304 с.
4. Долинская Р.М. Модификация бутадиен-нитрильного каучука кремнийорганическими соединениями / Р.М. Долинская, Е. И. Щербина, Т. Д. Свидерская. - Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология – 2009. - С. 146-148.
5. Догадкин Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнеv. – М.: Химия, 1981. - 374 с.
6. Керча Ю. Ю. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю. Ю. Керча. - Киев: Наукова думка, 1989. – 232 с.
7. Андриасян Ю.О. Галоидная модификация / Ю.О. Андриасян. – М.: Химия и бизнес - 2002. - С.72.
8. Абрамова Н.В. Жидкофазное хлорирование бутилкаучука трет-бутилгипохлоритом: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.03 / Н.В. Абрамова. - Самара, 2004. - 117 с.
9. Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука / Ю.О. Аверко-Антонович, И.М. Давлетбаева, П.А. Кирпичников. – М.: Химия, 2008. - 357 с.
10. Кирпичников П. А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука: учебное пособие для вузов / П. А. Кирпичников, В. В. Береснев, Л. М. Попова. - Ленинград: Химия, 1986. - 224 с.

11. Ошин Л.А. Промышленные хлорорганические продукты: справочник / под ред. Л.А. Ошина. – М.: Химия, 1978. - 656 с.
12. Донцов А. А. Хлорированные полимеры / А.А. Донцов, Г.Я. Лозовик, С.П. Новицкая. – М.: Химия, 1979. - 232 с.
13. Берлин А.А. Энерго- и ресурсосберегающая технология получения хлорбутилкаучуков / А.А. Берлин, К.С. Минскер, Р.Я. Дебердеев // Доклады РАН. - 2000. - Т. 375, № 2. - С. 218–221.
14. Ронкин Г.М. Галоидированные полимеры основные тенденции производства и применения / Г.М. Ронкин // Обзорная информация - М.: НИИТЭХИМ, 1980. - 101 с.
15. Ронкин Г.М. Модификация полимеров галогенсодержащими соединениями / Г.М. Ронкин // Обзорная информация.- М.: НИИТЭХИМ, 1982. - 205 с.
16. Ронкин Г.М. Эластомерные галогенированные полибутены пониженной горючести / Г.М. Ронкин // Каучук и резина. - 2005. - №4. - С. 11-14.
17. Андриасян Ю.О. Изучение свойств хлорированных этилен-пропилен-диеновых каучуков (ХЭПДК) / Ю. О. Андриасян, Г. М Ронкин, А. Е Корнев // Химия и технология элементарорганических мономеров и полимерных материалов. - 1999. - С. 88-93.
18. Андриасян Ю.О. Влияние степени хлорирования на термостойкость макромолекул ХЭПДК / Ю.О. Андриасян, А. Е. Корнев // Химия и технология элементарорганических мономеров и полимерных материалов. - 1997. - С. 85-88.
19. Пат. 3023191 США Continuous process for chemically modifying isoolefin - multiolefin rubbery polymer / Esso Research and Endgineering Company; заявл. 03.12.1956; опубл. 27.02.1962.
20. Пат. 3257349 США Purifying recycle streams in integrated process for preparing halogenated butyl rubber and butyl rubber late / Esso Research and Engineering Co; заявл. 1966; опубл. РЖХ 1967. - 22С648П.
21. Пат. 3009904.1961 США Способ галогенирования каучука хлором и бромом/ George E.Serniuk, I. Kunta, F.P. Baldui; Esso Research and Engineering Co; опубл. РЖХ.1963. - 7Т233П.

22. Пат. 4649178 США Процесс получения бромированного бутилкаучука с высокой долей брома в первичном аллильном положении / Exxon Research & Engineering Co; заявл. 01.10.84; опубл. 10.03.87, РЖХ. 1987. - 22С512П.
23. Пат. 4254240 США Непрерывный способ получения бромхлорбутилкаучука / N.F. Newman, R. Roper, R.K.West; заявл. 10.09.79; опубл. 3.03.81, РЖХ. 1981. - 23С373П.
24. Патент 2148589 Рос. Федерация Непрерывный способ и устройство для галогенирования эластомеров / Прессиндустрия АГ(СН); заявл.10.12.1993; опубл. 10.05.2000, Бюл. № 16.
25. Заявка 19631731. Германия, МПК6 С 08 F 8/20, В 29Д 30/ 00 / Галогенированные бутилкаучуки с низким содержанием галогенов [Текст]. Bayer A.G.(Германия); заявл. 6.08.96; опубл. 12.02.98, РЖХ. - 1999.- 10С340П.
26. Заявка 97113516/04 Российская Федерация, МКИ7 С 08 С 19/12, 19/14. Галогенированные бутилкаучуки с пониженным содержанием галогенов [Текст]; заявл. 04.08.97; опубл. 10.06.99, Бюл. №16.
27. Пат. 2177956 Рос. Федерация Способ получения бромбутилкаучука МПК7 С 08 F 8/20, 6/06 / ОАО «Нижекамскнефтехим», ОАО НИИ «Ярсинтез»; заявл. 22.05.2000; опубл. 10.01.2002, РЖХ. 2002. 02.10 - 19С.
28. Пат. 3042662 США Галогенирование сополимеров: Кл. 260-85.3 / D.L. Cottle, L.S. Minckler, Th. Lemika, Esso Research and Engineering Co; опубл. 03.07.62, РЖХ. 1964. - 13С455П.
29. Пат. 3033832 США Галогенирование каучукоподобных сополимеров /G.E. Serniuk, I. Kunte; Esso Research and Engineering Co; опубл. 8.05.62, РЖХ. 1964. - 2С153П.
30. Пат. 3033837 США Галогенирование каучукоподобных эластомеров в присутствии тиомочевины / D.L. Coile, L.S. Minckler, M. Feber, D.L. Cottle; Esso Research and Engineering Co; опубл. 8.05.62, РЖХ. 1964. - 2С154П.
31. Заявка 2003112418 Российская Федерация Способ получения хлорбутилкаучука / Орлов Ю.Н., Батаева Л.П., Абрамова Н.В. опубл. 20.11.04

32. Шмарлин В.С. Синтез, свойства и применение модифицированных бутилкаучуков / В.С. Шмарлин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1973. - 80с.
33. Смоленцева И.И. Количественное определение изопреновых фрагментов структуры галобутилкаучуков методом ¹H-ЯМР спектроскопии: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.02 / И.И.Смоленцева. - Томск, 2016. - 106 с.
34. Waddell W.H. Butyl rubber / W.H. Waddell, A.H. Tsou // Rubber Compounding. Chemistry and Applications. - 2004. - P. 133.
35. Fusco J.V. Butyl and Halobutyl Rubbers / J.V. Fusco, P. Hous // Rubber Technology. - 1987. – P. 316-318
36. Михайлов И.А. Механохимическая галоидная модификация вьетнамского натурального каучука и свойства резин / И.А. Михайлов, Ю.О. Андриасян, А.А. Попов и др. // сб.ст. 9-ой ежегодной международной конференции «Резиновая промышленность, сырье, материалы, технология», 2010. - С.44-47.
37. Сангалов Ю.А. Полимеры и сополимеры изобутилена / Ю.А. Сангалов, Ю.И. Хлопков. - Уфа: Гилем, 2001. - 384 с.
38. Андриасян Ю. О. Эластомерные материалы на основе каучуков, подвергнутых механохимической галоидной модификации: дис. ...д-ра техн. наук: 05.17.06 / Ю.О. Андриасян. - Москва. - 2004. – 363с.
39. Андриасян Ю.О. Новые хлорсодержащие каучуки твердофазной галоидной модификации в рецептурах шинных резин / Ю.О. Андриасян, А.Е. Корнев, А.П. Бобров и др. // Вестник МИТХТ. - 2009. - Т.4, № 2. - С. 9-14.
40. Пат. 2215750 Российская федерация, МПК7 C08C19/18 Способ получения хлорсодержащего эластомера / Андриасян Ю.О., Корнев А.Е., Ронкин Г.М. заявитель и правообладатель Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова опубл.10.11.2003
41. Andriasyan Yu.O. Thermomechanochemical modification of styrene-butadiene rubber (SKS-30RP) in the presence of chlorine containing reagents / Yu.O. Andriasyan, A.A. Popov, A.L. Gyulbekyan et al. // Каучук и резина. - 2006. - № 3. - С. 49.
42. Влияние термомеханохимических превращений диеновых эластомеров на некоторые характеристики резиновых смесей и резин на их основе / Ю.О.

- Андриасян, А.А. Попов, А.Л. Гулбекян и др. // Каучук и резина. - 2002. - № 4.- С. 18-20.
43. Леванова С.В. Твердофазное хлорирование хлоролефинов / С.В. Леванова, М.И. Шилина Т.И. Забродина. // Химия низких температур: тезисы докладов IV всесоюзной конференции. – 1988 - №6. - С. 167.
44. Dudzik Z. Галогенирование бутилкаучука без растворителя /Z. Dudzik, P. Iudek, M. Michalski // Polimery – twerz wielkoczasterzk. - 1977. – V.22, №8. - P.278-280.
45. Максимов Д.А. Нетрадиционные методы галогенирования бутилкаучука / Д.А. Максимов, В.П. Доржкин, Р.М. Хусаинова // Каучук и резина. - 2004. - №3. - С.16-17.
46. Пат. 2265613 Рос. Федерация: МПК С 08 С 19/14 Галогенирование полимеров / Д.А. Максимов, В.П. Морсюкин; №2003135483/04; заявл. 08.12.2003; опубл. 10.12.2005
47. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н.К. Барамбойм. - М.: Химия, 1978. - 384 с.
48. Разгон Д.Р. О взаимодействии полимерных радикалов, образующихся при механической деструкции вулканизатов, с акцепторами радикалов. / Д.Р. Разгон, В.Ф. Дроздовский // Высокомолекулярные соединения. - 1970. – Т. А, XII, №7. - С. 1538 -1543.
49. Радциг В.А. О свободных радикалах, образующихся при механическом разрушении полиэтилена и полипропилена / В.А. Радциг, П.Ю. Бутягин // Высокомолекулярные соединения. – 1967. - Т.А, IX, №12. - С.2549-2552.
50. Резцова Е.В. Изучение деструкции каучуков с применением стабильных радикалов / Е.В. Резцова, Г.В. Чубарова // Высокомолекулярные соединения. - 1965. – Т. А, VII, №8. – С.1335-1338.
51. Резцова Е.В. О механохимических явлениях при утомлении резин / Е.В. Резцова, Г.В. Чубарова, Г.Л. Слонимский // Высокомолекулярные соединения. – 1964. - Т. А, VI, №8. - С.1483-1486.

52. Бутягин П.Ю. Об образовании макрорадикалов при механической деструкции застеклованных полимеров / П.Ю. Бутягин, А.А. Берлин, А.Э. Калмансон и др. // Высокомолекулярные соединения. - 1959. - Т.А, 1, №6. - С.865-868.
53. Zhurkov S.N. Atomic mechanism of fracture of solid polymer / S.N. Zhurkov, V.E. Korshunov // J. Polym. Sci. Phys. – 1974. - V.12. - P.385.
54. Бутягин П.Ю. Изучение процесса диспергирования кварца методом ЭПР/ П.Ю. Бутягин // Механоэмиссия и механохимия твердых тел. – 1974. - С. 33.
55. Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, Т. 1, 1972, 1224 с.; Т. 2, 1974, 1032 с.; Т. 3, 1977, 1151 с.
56. Провоторова Д.А. Физико-химическая комплексная модификация непредельных каучуков с использованием микроволнового и плазмохимического воздействия: дис. ...канд. техн. наук: 02.00.06 / Д.А.Провоторова. - Волгоград, 2014. - 130 с.
57. Михайлов И. А. Получение галогенсодержащих каучуков методом механохимической модификации, свойства эластомерных композиций на их основе: дис. канд. хим. наук: 02.00.06 / И.А. Михайлов. М., 2012. - 163 с.
58. Феттес Е. Химические реакции полимеров / пер. с англ. под ред. докт. техн. наук проф. З.А. Роговина. - М.: Мир, 1967. - Т. 1. - 503 с.; Т. 2. - 536 с.
59. Кулезнев В. Н. Химия и физика полимеров: учебник для хим.-технол. вузов / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. - М.: Высш. шк., 1988. - 312 с.
60. Перкалин В.В. Органическая химия: учеб. пособие для студ. ин-тов по хим. и биол. спец. / В.В. Перкалин, С.А.Зонис. - М.: Просвещение, 1982. - 560 с.
61. Андриасян Ю.О. Изучение свойств эластомерных композиций каучука СКИ-3 и хлорсодержащего БК/ Ю.О. Андриасян, И.А. Михайлов, С.Г. Карпова и др. // Тезисы XVII Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность, сырьё, материалы, технологии». - 2011. - С. 82–84.
62. Андриасян Ю.О. Механизм механохимической галоидной модификации каучуков общего назначения / Ю.О. Андриасян, И.А. Михайлов, С.Г. Карпова и др.// Химия: состояние, проблемы, перспективы развития Материалы

Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 20-летию кафедры химии и МП. - 2013. - С. 24-27.

63. Каргин В.А. Краткие очерки по физикохимии полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. - М.: Химия, 1967. - 232с.

64. Тагер А. А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. - М., Химия, 1968. - 536 с.

65. Schulz G. V. Uber die polymerization kinetic in hochkonzentrierten systemen / G.V. Schuiz // Z. Physik. Chem. - 1939. - 184. - P. 1-41.

66. Posnjak E. Concerning swelling pressure / E.Posnjak// Kolloidchemie Beihefte. - 1912. - P.417-456.

67. Сурдутович Л.И. Исследование давления набухания пространственных полимеров / Л.И. Сурдутович, А.А. Тагер, Г.П. Овчинникова, Н.И. Хомякова и др.// Высокомолекулярные соединения. -1972. – Т.А, 14, №2. - С.324.

68. Andrade J.D. Hydrogels for Medical and Related Applications. / J.D. Andrade// American Chemical Society Symposium Series. – 1976. - №31. - P.359-360.

69. Lloyd D. J. Pressure and water relations of proteins/ D. J. Lloyd, T. Moran // Proc. R. Soc. London. - 1934. - № 147. - P. 382-395.

70. Иванов Ю.М. Две области деформирования древесины и предел пластического течения / Ю.М. Иванов// Труды Института леса. - 1953. - №9. - С. 230.

71. Seelay R.D. Method for structural characterization of high polymeric networks by an osmotic pressure technique/ R.D. Seelay, P.B. Rand // J. Appl. Polymer Sci.- 1965. - №9. - P. 3903-3908.

72. Ольхов Ю.А. Исследование структуры сетчатых полиуретанов методом набухания под давлением / Ю.А. Ольхов, С.М. Батулин, С.Г. Энтелис // Высокомолекулярные соединения. – 1977. - №6. - С.1307-1312.

73. Van de Kraats E.I. A new method to determine swelling pressure / E.I. van de Kraats, J.J. Potters, M.A. Winkeler, W. Prins // Recueil trav. chim. - 1969. - №88. - P. 449-464.

74. Starner P.H. Swelling Effect of Liquids on NBR (Nitrile Rubber) / P.H. Starner, C.H. Luster // Rubber Chem. Technol. - 1961. - №34. - P.964-974.

75. Salomon G. Diffusion in Elastomers / G. Salomon, G.J. Amerongen // Rubber Chem. Technol. -1964. - V. 37, № 5. - P.1065-1152.
76. Pennings A.J. Versatile Osmometer for Polymer Gels and Solutions with Applications to Cellulosic Gels / A.J. Pennings, W.A. Prins // J. Polym. Sci. - 1961. - №49. - P.507-520.
77. Borchard W. Swelling pressure equilibrium of swollen crosslinked systems in an external field. I: Theory / W. Borchard // Progress in Analytical Ultracentrifugation. - 1991. - V.86. - P.84-91.
78. Borchard W. Über das Quellungsverhalten von Polystyrol verschiedener Netzwerkdicke in Cyclohexan / W. Borchard // Progr. Colloid Polym. Sci. - 1975. - №57. - P. 39-47.
79. Freundlich H. The swelling pressure of isinglass in water and aqueous solutions / H. Freundlich, P.S. Gordon // Transactions of the Faraday Society. - 1936. - №32. - P.1415-1424.
80. Milimouk I. Swelling of neutralized polyelectrolyte gels / I. Milimouk, A.M Hecht, D. Beysens // Polymer. - 2001. - №42. – P.487-494.
81. Holtus G. Swelling pressure equilibrium of physical networks in the field of an analytical ultracentrifuge / G. Holtus, W. Borchard // Colloid Polym. Sci. - 1989. - №267. - P.1133-1138.
82. Cölfen H. A modified experimental set-up for sedimentation equilibrium experiments with gels. Part I: The instrumentation / H. Cölfen W. Borchard // Progr. Colloid. Polym. Sci. – 1994. - P.90-101.
83. Тагер А. А. Влияние природы полимера и растворителя на реологическое поведение и структурообразование концентрированных растворов полимеров / А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев и др.// Высокомолекулярные соединения. – 1968. –Т.10, А, № 9. – С.2044-2057.
84. Сурдутович Л.И. Исследование процесса набухания пространственных эластомерных полимеров в условиях всестороннего сжатия: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.06 / Л.И. Сурдутович. - Свердловск, 1973. - 121 с.

85. Davankov V. A. Paradoxes of thermodynamics of aqua-vapor-polymer interface equilibrium / V. A. Davankov, A. V. Pastukhov // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2011. - V.85, №5. - P.721-729.
86. Terzaghi K. Festigkeitseigenschaften der Schüttungen, Sedimente and Gele / K. Terzaghi // Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik. - 1931. - IV, №2. - P. 513-578.
87. Van De Kraats E. J. A new swelling pressure osmometer / E. J. van De Kraats // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. - 1968. -V.87, №10. - P.1137-1147.
88. Enoksson B.A. Foil Swelling Pressure Osmometer / B.A. Enoksson // Chemica Scripta. – 1971. -№1. - P.221-226.
89. Дубровский С.А. Термодинамика сильнонабухающих полимерных гидрогелей / С.А. Дубровский, М.В. Афанасьева, М.А.Рыжкин и др. // Высокомолекулярные соединения. - 1989. - Т.А, 31, № 2. - С. 321-327.
90. Дубровский С.А. Измерение набухания слабосшитых полимерных гидрогелей / С.А. Дубровский, М.В. Афанасьева, М.А. Лагутина и др. // Высокомолекулярные соединения. - 1990. - Т.А, № 32. - С. 165-170.
91. Лагутина М.А. Давление набухания слабосшитых полимерных гидрогелей: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.19 / М.А. Лагутина. - М.,1996. - 117с.
92. Wack H. Zum Quellungsdruck von polymeren Hydrogelen: dissertation dr. rer. nat. / H. Wack. - Essen, 2006. -179 p.
93. Соловьев М.Е. Равновесная концентрация узлов и механическое напряжение в сетчатом эластомере / М.Е. Соловьев, А.Б. Раухваргер, В.И. Иржак // Высокомолекулярные соединения. - 1986. - Т.Б28, №2. - С. 106-110.
94. Raikhvarger A.B. Microphase segregation during deformation of elastomers / A.B. Raikhvarger, M.Ye. Solovyov, V.I. Irzhak // Chemical physics letters. -1989.- V. 155, N 4,5. P. 455-458.
95. Соловьев М.Е. Вязкоупругие свойства эластомеров с физической сеткой / М.Е. Соловьев, А.Б. Раухваргер, А.Р. Басаев, А.Н. Привалов, В.И. Иржак, Г.В. Королев, Л.И. Махонина // Высокомолекулярные соединения. -1992. - Т. 34А, №2.- С. 127-132.

96. Valentin J.L. Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber / J.L. Valentin, J. Carretero-Gonzalez, I. Mora-Barrantes, W. Chasse, K. Saalwaechter // *Macromolecules*. - 2008. - №41, 13. – P.4717-4729.
97. Binder K. Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation in Polymer Science / K. Binder. – Oxford: University Press, 1995. - 194 p.
98. Иржак В.И. Сетчатые полимеры / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. - Москва: Наука, 1979. – 250с.
99. Mullins L. Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates /L. Mullins // *J. Polym. Sci.* -1956.- №19. - P.225-236.
100. Moore C. G. Determination of degree of cross-linking in natural rubber vulcanizates / C. G. Moore, W. F. Watson // *J. Polymer Sci.* – 1956.- №19. – P. 237-257.
101. Иржак В.И. Релаксационные свойства полимеров и модель физической сетки / В.И. Иржак // *Успехи химии*. – 2000.- №69(3). - С.283-301.
102. Lee C. K. Solvent swelling activation of a mechanophore in a polymer network / C. K. Lee, C.E. Diesendruck, E. Lu et al.// *Macromolecules*. - 2014. - 47 (8). - P. 2690-2694.
103. Davis D.A. Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials / D.A. Davis, A. Hamilton, J. Yang et.al. // *Nature*. – 2009. - № 459. – P.68–72.
104. Lee C. K Force-Induced Redistribution of a Chemical Equilibrium / C.K. Lee, D.A. Davis, S.R. White et al. // *Journal of the American Chemical Society*. - 2010 - №132. –P.16107-16111.
105. Fang X. Biomimetic Modular Polymer with Tough and Stress Sensing Properties Mechanoresponsive Healable Metallosupramolecular Polymers / X. Fang H. Zhang, Y.Chen and et.al // *Macromolecules*. - 2013. - №46. - P. 6566-6574.
106. Hong G. Mechanoresponsive Healable Metallosupramolecular Polymers / G. Hong, H. Zhang, Y.Lin et.al // *Macromolecules*. - 2013. - №46. - P. 8649-8656.

107. Chen Y. Mechanical Activation of Mechanophore Enhanced by Strong Hydrogen Bonding Interactions / Y. Chen, H. Zhang, X. Fang et.al // ACS Macro Lett. - 2014. - № 3. – P.141-145.
108. Jiang S. Mechanoresponsive PS-PnBA-PS Triblock Copolymers via Covalently Embedding Mechanophore / S. Jiang, L. Zhang, T. Xie et.al // ACS Macro Lett. - 2013. - №2. – P.705-709.
109. Gentili P. L. Unexpected chromogenic properties of 1,3,3 trimethylspiro(indoline-2,3'-[3H]naphtho[2,1-b][1,4]oxazine) in the solid phase: photochromism, piezochromism and acidichromism / P. L. Gentili, M. Nocchetti, C. Miliani and G. Favaro // New. J. Chem. - 2004. - V. 28, №3. - P. 379-386.
110. Праведников А.Н., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. - 1955. - Т.103, №3. – 461с.
111. Праведников А.Н., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. - 1956. - Т.109, №3. - 579с.
112. Кабанов В.А. w-полимеризация n-винилпирролидона как цепная реакция с вырожденным механохимическим цепным разветвлением кинетических цепей / В.А. Кабанов, В.Б. Голубев // Высокомолекулярные соединения. - 2005. - Т.А, 47, №11. - С.1932-1941.
113. Breitenbach J.W. Popcorn Polymers /J.W. Breitenbach// Polymerization Kinetics and Technology. – 1973. -V.7. – P.110–124.
114. Haaf F. Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses / F. Haaf, A. Sanner, F. Straub // Polymer. J. - 1985. - V. 17, №1. - P. 143-152.
115. Лачинов М.Б. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров / М.Б. Лачинов, Е.Е. Махаева, С.Г. Стародубцев, В.А. Кабанов. М.: Наука, 1988. – 48с.
116. Kabanov V.A Induction of degenerated branching of kinetic chains during 3-dimensional radical polarization/ V.A. Kabanov, M.B. Lachinov, E.E. Makhaeva et al. // Khimicheskaya Fizika. - 1991. - V.10, №11. - P.1512-1517.
117. Williams J.L. High-Yield Pre-Irradiation Grafting to Wool Leading to Highly Elastic Fibers / J.L. Williams, V. Stannett// Textile Res. J. - 1968. - №38. - P.1065-1066

118. Ceresa R.J. The mechanico-chemical modification of high polymers / R.J. Ceresa // *Polymer*. – 1960. - №1. – P.72-78.
119. Лабутин А. Л. Каучуки в антикоррозионной технике / А. Л. Лабутин. - М.: Госхимиздат, 1962. - 113 с.
120. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: учебник для университетов / А.М. Шур. - М.: Высшая школа, 1981. - 656 с.
121. Reiner St. Synthetische Kautschuk-Arten als Korrosionsschutz / St. Reiner // *Materials and Corrosion*. - 1958. - № 9, 1. - P.1-4.
122. Кофман Л.С. Синтез и применение углеводородных жидких полимеров с функциональными группами / Л.С. Кофман, Г.Н. Петров, Е.А. Калаус // *ЖВХО им. Д.И.Менделеева*. 1974. - Т. 19. - №6. - С.676-684.
123. Чухланов В. Ю. Однокомпонентная полиуретановая композиция, модифицированная тетраэтоксисиланом / В. Ю. Чухланов, М. А. Ионова // *Пластические массы*. - 2012. - № 7. - С.10-13.
124. Кияненко Е.А. Ресурсосберегающая технология производства защитных полиуретановых покрытий с наполнителями на основе оксидов алюминия и кремния: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Е.А. Кияненко. – Казань, 2012. – 155с.
125. Сотникова Э.Н. Производство уретановых эластомеров в странах Европы и в Японии / Э.Н. Сотникова, Э.Д. Иваницер, Л.И. Зимнякова и др.// М.:ЦНИИТЭНефтехим, 1980. - 67с.
126. Гармонов И.В. Синтетический каучук / под ред. И.В. Гармонова // Л.: Химия. -1976. – 752 с.
127. Розенфельд И. Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн, К.Л. Жигалова. - М.: Химия, 1987. – 224с.
128. Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука. / П.А. Кирпичников - Л.: Химия, 1987, 424 с.
129. Тихонов В.И. Высокоэластичные покрытия для защиты металлов / В.И. Тихонов. - Л.: ЛДНТП, 1989. - С.8-9
130. Кошелев Ф.Ф. Общая технология резины / Ф.Ф. Кошелев, А.Е. Корнев, Н.С. Климов. - М.: «Химия», 1968. – 43с.

131. Хувинк Р. Химия и технология полимеров / Р. Хувинк, А. Ставерман. –М.: «Химия», 1965. – 579с.
132. Шнейдерова В.В. Защита строительных материалов и конструкций: сборник. / В.В Шнейдерова, Г.С Мигаева. - Киев, 1973. – 13с.
133. Ронкин Г.М. Хлорсульфированный полиэтилен / Г.М.Ронкин. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. - 87с.
134. Карпова Н.Н. Защитные покрытия строительного назначения на основе наполненного бутадиен-стирольного латекса: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Н.Н. Карпова. – Саратов, 2002. – 219с.
135. Лабутин Л.А. Новые антикоррозионные материалы на основе жидких каучуков и латексов. /А.Л. Лабутин. - Л.: ЛДНТП, 1975, С.4-7.
136. Апраксина Л.М. Защитные покрытия и методы борьбы с коррозией / Л.М. Апраксина. - Л.: ЛДНТП, 1981. – 75с.
137. Лебедева Н.Н. Защитные полимерные покрытия на основе латексов / Н.Н. Лебедева, Б.М. Люминарский. - Л.: ЛДНТП, 1989. С.3-11.
138. Мусаева Э.Э. Промышленное производство и использование эластомеров / Э.Э. Мусаева, Я.М. Билаллов. - 2009. -№1, С.15-19.
139. Амиров Ф.А. Промышленное производство и использование эластомеров / Ф.А. Амиров. – 2013. – №1. - С. 46-49.
140. Липкин А.М. Антикоррозионные латексные покрытия / А.М. Липкин, М.А. Рискина, М.И. Шепелев, И.Г. Хазанович // Материалы 4-й Всесоюзной латексной конференции. М.:ЦНИИТЭнефтехим.- 1973. - С.37
141. Верник Р.А. Лакокрасочные материалы и их применение / Р.А. Верник, А.И. Ерлизеев. – 1967. – №5. - С.85.
142. Кофман Л.С. Синтез и применение углеводородных жидких полимеров с функциональными группами /Л.С. Кофман, Г.Н. Петров, А.Е. Калаус // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. - Т. 19. - 1974. -№6. - С. 676-685
143. Розенфельд И.Л. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия / И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн. - М.: Химия, 1980. - С.94-95.

144. Белозеров И.В. Технология резины / И.В. Белозеров. - М.: Химия, 1979 С.45.
145. Гресь И.М. Разработка и исследование свойств новых материалов, получаемых полимеризацией акрилатов, содержащих растворенные полиуретановые и фторкаучуки: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / И.М. Гресь. – Волгоград, 2009. – 174с.
146. Кокорина С.В. Модификация фторэластомерной композиции под воздействием ИК и УФ излучения: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / С.В. Кокорина. – Волгоград, 2003. – 130с.
147. Kirochko P. Neues wasserbasiertes Fluorelastomer-Oberflächenschutzmittel für Gummierzeugnisse / P. Kirochko, J.G. Kreiner // Gummi Fasern Kunststoffe. -2000. - № 8. - P. 528
148. Рекомендация 51-РМ-43-230-70 по защите резин от действия озона путем нанесения на их поверхность полимерного покрытия содержащего полиизобутилен. / Москва, 1971, С.6.
149. Рязанова М.П. Прогрессивные методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии / М.П. Рязанова, В.С. Шитов, В.А. Драч. // Труды Всеросс.конф. - М.,1988. - С. 137
150. Морозова Ю.Л. Резины и резинотехнические изделия: большой справочник резинщика / Ю.Л. Морозова, С.В. Резниченко. - М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. - Ч.2 - 648 с
151. Шпаков В.П. Ткани с эластомерным покрытием для мягких оболочечных конструкций / В.П. Шпаков. - Издательский дом «Весь Сергиев Посад», 2012. - 304 с.
152. Ронкин Г.М. Свойства и применение бутилкаучука /Г.М. Ронкин. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1969. - 63с
153. Майзельс М.Е. Применение бутилкаучука в промышленности резиновых технических изделий / М.Е. Майзельс, В.Г. Раевский. - М., ГХИ, 1959. -120 с.
154. Целых Е.П. Влияние наноструктурного поверхностного модифицирования на эксплуатационные свойства резин / Е. П. Целых // Новые материалы и технологии в машиностроении. -2014. - № 19. - С. 125-128.

155. Ривин Э.М. Синтетические каучуки общего назначения / Э.М. Ривин, Л.О. Дымент, Б.А. Кузнецова. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. - 61 с.
156. Шайдаков В.В. Свойства и испытания резин / В. В. Шайдаков. - М.: Химия, 2002. - 227 с.
157. Герасименко А.А. Защита от коррозии старения и биоповреждений машин оборудования и сооружений: справочник / А.А.Герасименко. - М.: Машиностроение, 1987. - Т2. - 442с.
158. Зуев Ю.С. Стойкость эластомеров в экстремальных условиях / Ю.С. Зуев, Т.Г. Дегтева. - М.: Химия, 1986. - 264с.
159. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров: монография / В.Г. Назаров. - М.: МГУП, 2008. - 474 с.
160. Madison N.L. Fluorinated Polyethers / N.L. Madison // Fluoropolymers, 1972. - P. 235-247.
161. Новицкая С.П. Фторэластомеры / С.П. Новицкая, З.Н. Нудельман, А.А. Донцов. - М.: Химия, 1988. - 240 с.
162. Sheppard W.A. Organic Fluorine Chemistry / W. A. Sheppard, C.M. Sharts // New York, 1969. - P. 98.
163. Назаров В.Г. Фторированные резины с улучшенными триботехническими свойствами / В. Г. Назаров, В. П. Столяров, В. А. Баранов, Л. А. Евлампиева // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. - 2008.- № 3. - С.45-55.
164. Fettes E.M. Chemical Reaction of Polymers. // Ed., New York: Interscience, 1964.- 105p.
165. Clark D.T. Applications of ESCA to polymer chemistry. Part VI. Surface fluorination of polyethylene. Application of ESCA to the examination of structure as a function of depth / D.T. Clark, W.J. Feast, W.K.R. Musgrave, I.J. Ritchie // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1975. - V. 13. - P. 857-890.
166. Назаров В.Г. Поверхностные характеристики модифицированных полимерных материалов / В.Г. Назаров // Коллоидный журнал. -1997. -Т.59. - С.226-232.

167. Назаров В.Г. Устойчивость и стабилизация низкомолекулярных добавок в полиолефинах/ В.Г. Назаров, В.Н. Манин, В.К. Беляков // Высокомолекулярные соединения. - 1984. - Т. 26, №9. - С. 675-679.
168. Назаров В.Г. Гетерофазное фторирование полимеров / В. Г. Назаров, В. П. Столяров, Л. А. Евлампиева, А. В. Фокин // ДАН. - 1996. - Т.350. - С.639-641.
169. Резниченко С.В. Большой справочник резинщика. Ч.1. Каучуки и ингредиенты / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. - М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. - 648 с.
170. Яблонский С.П. Химия высокомолекулярных соединений и нефтехимия / С.П. Яблонский. - Уфа, 1973. – 127с.
171. Дринберг С.А. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочное пособие / С.А. Дринберг, Э.Ф. Ицко. - Л.: Химия, 1986. - 208 с.
172. Смирнов М.А. Исследование порошков политетрафторэтилена и композитов на его основе методом ЯМР твердого тела : дис. ... канд. физ-мат. наук: 02.00.04 / М.А. Смирнов. – Черноголовка, 2014. – 123с.
173. Зорик В. В. Хинолидные эфиры - новые вулканизирующие агенты бутилкаучука / В. В. Зорик, В. Ф. Комаров, С. Ф. Зорик, Г. В. Королёв // Каучук и резина. - 1978. - №6. - С. 15-19
174. Зорик В.В. Хинолиновые эфиры – новые вулканизирующие агенты бутилкаучука / В.В. Зорик, В.Ф. Комаров, С.Ф. Зорик. - Королев, Г.В ЦНИИТИ,1977. – 65с.
175. Спиридонов П.Н. Взаимодействие хиноловых эфиров с полимерной основой клеев / П.Н. Спиридонов, Н.Е. Минина В.А. Глаголев, В.М. Казакова // Каучук и резина. -1991. - №6. - С.28 - 30.
176. Левченко С.И. Вулканизация каучуков общего и специального назначения хиноловыми эфирами / С.И. Левченко, В.М. Брыляков, В.Ф. Комаров, И.П. Черенюк // Каучук и резина. -1981. - № 12. - С. 32-35.
177. Третьякова Н.А. Исследование хинолового эфира ЭХ-1 в составе клеев для многослойных резинкордных композитов/ Н.А. Третьякова, Л.Р. Люсова, С.Я. Ходакова, Ю.А. Наумова // Клеи. Герметики. Технологии. - 2012. - № 6. - С. 5 - 8.

178. Макаров Т.В. Влияние хинолового эфира ЭХ-1 на адгезионные характеристики клеевых композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука / Т.В. Макаров, И.П. Муфлиханов, С.И. Вольфсон // Каучук и резина. - 2009. - № 6. - С. 29.
179. Глаголев В.А. Хиноловые эфиры как эффективные модификаторы клеев из хлоркаучуков / В.А. Глаголев, Л.Р. Люсова, А.Е. Корнев, П.Н. Спиридонов // Каучук и резина. - 1989. - № 11. - С. 41.
180. Меджибовский А.С. Добавки для каучуков и резин компании «квалитет» сегодня и завтра. / А.С. Меджибовский, К.Л. Кандырин // в сборнике: Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов сборник научных трудов XXVII международного симпозиума. - 2016. - С. 26-29.
181. Helmut D. Gel Chromatography, Gel Filtration, Gel Permeation, Molecular Sieves. A Laboratory Handbook / D. Helmut. - Berlin: Springer-Verlag, 1969. - 212 p.
182. Сутягин В. М. Физико-химические методы исследования полимеров: учебное пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков. - Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2010. – 140с.
183. Бреслер С.Н. Применение ЭПР в полимерной химии / С.Е. Бреслер, Э.Н. Казбеков // Успехи химии, 1967. - №4, - С.733.
184. Вассерман А. М. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров / А. М. Вассерман, А.Л. Коварский. – М.: Наука, 1986. - 245с.
185. Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров / В.А. Кабанов. - Советская энциклопедия, 1977. - 576 с.
186. Рейхсфельд В. О. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам / В.О. Рейхсфельд, Л.Н. Еркова, В.Л. Рубан. - Химия, 1967. - 225 с.
187. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии/ Р. Бок. - М.:Химия, 1984. – 432 с.
188. Chalmers J. M. Infrared Spectroscopy in Analysis of Polymers and Rubbers / J.M. Chalmers // Encyclopedia of Analytical Chemistry. – 2000. - P.7702–7758.
189. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. - М.: 2012. - 295 с.

190. Агаянц И. М. Пять столетий каучука и резины / И.М. Агаянц. - М.: Модерн, 2002. - 432 с.
191. Новаков И.Я. Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе: Монография / И.Я. Новаков, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин. – М.: Химия, 2000. – 240с
192. ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009). Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы. – Введ. 01.01.2014. – М: Стандартинформ, 2013. – 64 с.
193. Кузнецов Е.В. Практикум по химии и физике полимеров / Е.В. Кузнецов, С.М, Дивгун, Л.А. Бударина и др. - М.: Химия, 1977. – 256 с.
194. Черезова Е.Н. Методы исследования эффективности стабилизаторов полимерных материалов. Практическое руководство для выполнения лабораторного практикума / Е.Н. Черезова, Т.Б. Татаринцева, И.Ю. Аверко-Антонович, Н.А. Мукменева // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2000. - № 3. С. 127-130.
195. Айрапетян Л.Х. Справочник по клеям / Л.Х. Айрапетян, В.Д. Заика, Л.Д. Елецкая, Л.А. Яншина. – Л.: Химия, 1980. – 304 с.
196. Полухина Л.М. Механохимия полимерных систем / Л.М. Полухина, Ю.А. Хрусталева // Химическая технология. - 2002. - №3. - С.14-24.
197. Симионеску К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Пер. с румынского докт. физ.-мат. наук Берсукера И.Б. и канд. хим. наук Беличука Н.И. под ред. проф. Барамбойма Н.К. - М.: Мир, 1970. – 360 с.
198. Sukhareva K.V. Mechanochemical Halide Modification of Butyl Rubber by Means of Swelling / K.V. Sukhareva, Y.O. Andriasyan, A.A. Kovarskii, V.V. Kasparov, I.A. Mikhailov, A.A. Popov// Kautschuk Gummi Kunststoffe.- 2017. - № 7-8. – P.34-38
199. Пат. №2641273 Российская Федерация Способ химической модификации эластомеров в растворе хлорсодержащего углеводорода/ Андриасян Ю.О., Сухарева К.В., Михайлов И.А., Коварский А.Л., Каспаров В.В., Попов А.А. заявл. 26.04.2017; опубл. 16.01.2018.

200. Chu C. Y. Determination of the structure of butyl rubber by NMR spectroscopy / C.Y. Chu, R. Vukov // *Macromolecules*. - 1985. - №18. – P.1423-1430.
201. Pazur R.J. The thermo-oxidation of chlorinated and brominated isobutylene-co-isoprene polymers: Activation energies and reactions from room temperature to 100°C / R.J. Pazur, I.Petrov // *Polymer Degradation and Stability*. – 2015. - №121. P. 311-320.
202. Сутягин В. М. Физико-химические методы исследования полимеров: учебное пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2010. - 140с.
203. Ржевская С.В. Материаловедение / С.В. Ржевская. - М.: Логос, 2004. - 424 с.
204. Андриасян Ю.О. Свойства резиновых смесей на основе хлорсодержащих бутилкаучуков, полученных по технологии механохимической галоидной модификации / Ю.О. Андриасян, И.А. Михайлов, К.В. Сухарева, Н.Я. Овсянников, А.А. Попов // *Сборник трудов Двадцать шестого Международного симпозиума «Проблемы шин и резинкордных композитов*. - 2015. - С. 63-67.
205. Kline G.M. Effect of Catalysts and pH on Strength of Resin-Bonded Plywood / G.M. Kline, F.W. Reinhart, R.C. Rinker, N. J. DeLollis // *Research Paper RP 1748*. – 1946. – V.37. – P. 281-310.
206. Sukhareva K. Novel technology of butyl rubber chlorination and investigation of chlorinated modifier content influence on vulcanizing characteristics of pure-gum compound / K. Sukhareva, E. Mastalygina, I. Mikhailov, Y. Andriasyan, A. Popov // *AIP Conference Proceedings*. - 2017. - V.1800, № 020015. - DOI: 10.1063/1.4973031.
207. Sukhareva K.V. Investigation of chlorinated modifier content influence on the physical-mechanical properties and vulcanizing characteristics of rubber and rubber mixture / K.V. Sukhareva, I .A. Mikhailov, Yu. O Andriasyan, A.A. Popov// *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. - V.286. – doi:10.1088/1757-899X/286/1/012004.
208. Ostroukhova O.A. Use of DSC in the study of the vulcanisation of isoprene rubber / O. A. Ostroukhova, N. N. Kolesnikova, V. D. Yulovskaya, A. A. Popov, and V. A. Shershnev // *Kauchuk i Rezina*. - 2005. - № 3. - P. 28–31.

209. Бергштейн Л.А. Лабораторный практикум по технологии резины /Л.А. Бергштейн. - Л.: Химия, 1989. - 248 с.
210. Комаров Г.В. Резиновые клеи. Сварка полимерных материалов. Склеивание / Г.В. Комаров // Химическая энциклопедия Т.3. - М.: Большая Российская Энциклопедия,1995. - 362с.
211. Пат. 2602892 Российская федерация Способ получения галогенированного бутилкаучука и устройство для получения бутилкаучукового клея с уменьшенными потерями/ Т. Гремпинг, С. Бах, В. Бэккер и др. опубл. 26.05.2011.
212. Sukhareva K.V. Development of an ozone protection elastomer coating based on chlorinated butyl rubber / K.V. Sukhareva, I.A. Mikhailov, Y.O. Andriasyan, A.A. Popov, T.I. Chalykh, N.M. Livanova // Gummi. Fasern. Kunststoffe. – 2017. - №70 (3). - P.190-193.
213. Зуев Ю.С. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях / Ю.С. Зуев, Т.Г. Дегтева. - М.: Химия, 1972. – 200с.
214. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю.С. Зуев. - М.: Химия, 1972. – 220с.
215. Разумовский С.Д. Озон и его реакции с органическими соединениями / С.Д. Разумовский, С.К. Раковски, Д.М. Шопов, Г.Е. Заиков. - М.: Наука, 1974. – 322с.
216. Крисюк Б.Э. Механизм озонозащитного действия поливинилхлорида в смесях с бутадиен-нитрильными каучуками /Б.Э. Крисюк, А.А. Попов, Н.М. Ливанова, М.П. Фармаковская // Высокомолекулярные соединения. - 1999. - Т. А, 41, №1. - С.102-113.
217. Ливанова Н.М. Озоностойкость совулканизатов бутадиен-нитрильного и тройного этилен-пропиленового каучуков / Н.М. Ливанова, А.А. Попов, С.Г. Карпова, В.А. Шершнева, В.Б. Ивашкин // Высокомолекулярные соединения. - 2002. - Т. А, 44, №1. - С.71-77.
218. Ливанова Н.М. Структура этиленпропилендиеновых эластомеров и свойства их совулканизатов с цис-1,4-полиизопреном / Н.М. Ливанова, А.А. Попов, В.А. Шершнева, В.Д. Юловская// Высокомолекулярные соединения. - 2003. - Т. А, 45, №5. - С.742-749.

219. Ливанова Н.М. Озоностойкость совулканизатов цис-1,4-полиизопрена и этиленпропилендиеновых эластомеров различного состава и вязкости по Муни / Н.М. Ливанова, А.А. Попов, В.А. Шершнев, В.Д. Юловская // Высокомолекулярные соединения. - 2004. - Т. А, 46, №6. - С.1030-1036.
2720. Ливанова Н.М. Озоностойкость сшитых смесей бутадиен-нитрильных и этиленпропилендиеновых эластомеров и межфазное взаимодействие в них / Н.М. Ливанова, Ю.И. Лякин, А.А. Попов, В.А. Шершнев // Высокомолекулярные соединения. - 2007. - Т. А, 49, №1. - С.79-87
221. Ливанова Н.М. Структура межфазного слоя и свойства сшитых гтерофаных смесей бутадиен-нитрильных и этиленпропилендиеновых эластомеров / Н.М. Ливанова, Ю.И. Лякин, А.А. Попов, В.А. Шершнев // Высокомолекулярные соединения. - 2007. - Т. А, 49, №1. - С.463-472.
222. Кондратьева В.Н. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации/ В.А. Кондратьева. - М.: Наука, 1974. - 351с.