

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережения»

(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Модификация каучука СКИ-3 с целью повышения эксплуатационных характеристик вулканизатов на его основе

Обучающийся

А.Д. Усова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.х.н., доцент, Ю.Н. Орлов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2022

Оглавление

Введение	5
Глава 1 Аналитический обзор литературы	7
1.1 Синтетический изопреновый каучук марки СКИ-3	7
1.2 Структура и свойства синтетического изопренового каучука, особенности марки СКИ-3	8
1.3 Перспективные методы модификации СКИ-3 с целью улучшения его эксплуатационных характеристик	15
1.4 1,4-транс-полибутадиен и 1,4-транс-полиизопрен как компоненты различных композиций	38
Глава 2 Практическая часть.....	49
2.1 Характеристика используемого сырья.....	49
2.2 Методики проведения эксперимента	51
2.3 Результаты и их обсуждение	53
2.4 Техническое решение.....	66
Заключение	69
Список используемой литературы	70

Перечень сокращений и обозначений

- 1,4-ТРАНС – Гельпроникающая хроматография
ПИ – ОЛИИЗОПРЕН
ДМА – Динамический механический анализ
ДСК – Дифференциальная сканирующая калориметрия
МСГ – Малослойный графен
МУНТ – Многослойная углеродная нанотрубка
НК – Натуральный каучук
ОУНТ – Однослойная углеродная нанотрубка
ПБ – Перекись бензоила
ПИ – Полиизопрен
п-НДФА – п-нитрозодифениламин
ПЭМ – Проникающая электронная микроскопия
РТИ – Резинотехнические изделия
СКИ-3, СК – Каучук синтетический цис-изопреновый
СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия
ТГА – Термогравиметрический анализ
ТХУК – Трихлоруксусная кислота
ТЭП – Термопластичные эластомеры
УНТ – Углеродные нанотрубки
ФЛК – Фосфолипидный концентрат
ФХ – Фосфатидилхолин
ЭМК – Эфир малеиновой кислоты
ЯМР – Ядерный магнитный резонанс
СВ – Сажа
FTIR – ИК – спектроскопия с преобразованием Фурье
GO – Оксид графена
GP, Gn – Графен

HSAG-SP – 2-(2,5-диметил-1Н-пиррол-1-ил) пропан-1,3-диол
(серинолпиррол)

PC – Фосфолипиды

SIC – Кристаллизация, индуцированная напряжением

Uru – Уреидо-пиримидиновые группы

xGnPs – Эксфолиированные нанопластины графена

Введение

На сегодняшний день в России СКИ-3 занимают первую позицию среди различных видов синтетических каучуков. Его доля на российском рынке составляет около 31% от общего объёма выпускаемых эластомеров.

В России главными лидерами по производству синтетического каучука являются [17], [1]:

- ПАО «Нижекамскнефтехим»;
- АО «Воронежсинтезкаучук»;
- ООО «Тольяттикаучук»;
- ОАО «Синтезкаучук + Стерлитамакский нефтехимический завод»

На сегодняшний день в России производятся различные виды и марки СК, среди всего многообразия каучуков, наиболее выпускаемый – СКИ. Его общая мощность достигает $\approx 56\%$ от общемировой.

Синтетический изопреновый каучук подобен натуральному, однако уступает в когезионных, прочностных и некоторых других свойствах. НК полностью состоит из 1,4-цис-, тогда как в СКИ-3 содержание 1,4-цис звеньев не превышает 96%.

НК имеет в составе некаучуковые компоненты. К ним относятся липиды, белки, инозиты и аминокислоты [58], [65]. Белки являются стабилизаторами коллоидной системы, их изоэлектрическая точка составляет 4,7, этот показатель имеет особую значимость в промышленности для коагуляции натурального латекса [30]. Аминокислоты защищают каучук от старения и окисления, а некоторые из них ускоряют вулканизацию. НК имеют повышенную когезионную прочность по сравнению с СКИ, это обусловлено наличием полярных групп.

Так как большая часть СКИ-3 идёт на изготовление шин, то к нему предъявляются повышенные требования, главными из которых считаются:

- повышенные когезионные свойства резиновых смесей;

- повышенное сопротивление росту трещин вулканизатов;
- низкое сопротивление шин качению при сохранении или одновременном улучшении сцепления шин с дорогой и износостойкости.

Для соответствия готовой продукции предъявляемым требованиям на сегодняшний день проводятся исследования по модификации каучука и поиски модификаторов различного назначения [10].

Таким образом, разработка новых модифицирующих добавок, повышающих эксплуатационные характеристики каучука марки СКИ-3, является актуальной задачей.

Объект исследования: каучук марки СКИ-3.

Предмет исследования: эксплуатационные характеристики каучука марки СКИ-3.

Целью исследования являлось повышение эксплуатационных характеристик каучука марки СКИ-3 путём его модификации.

Задачи исследования:

- изучить существующие способы повышения эксплуатационных характеристик каучука марки СКИ-3 путём его модификации добавками различного назначения;
- подобрать модификатор для снижения потерь на качение и повышения износостойкости вулканизатов каучука марки СКИ-3;
- освоить методику определения сопротивления качению вулканизатов;
- исследовать изменение износостойкости вулканизатов каучука марки СКИ-3 в результате модификации;
- предложить технологическую схему производства модифицированного полимера.

Глава 1 Аналитический обзор литературы

1.1 Синтетический изопреновый каучук марки СКИ-3

Синтетический каучук используется менее ста лет. В последние годы производство СК заметно увеличилось из-за возрастания спроса на готовые изделия на его основе. Среди синтетических полимеров, используемых сегодня, синтетический каучук уникален тем, что он был разработан не как интересный новый материал, а для удовлетворения острой потребности современного мира [82]. СКИ-3 нашёл применение в производстве шин, рукавов, водостойких шлангов, изоляционных кабелей, конвейерных лент, ремней, сапог, рулонных крышек, сильфонов пневматических рессор и других изделий [56].

Впервые каучук марки СКИ-3 был выпущен в 1964 году на Волжском заводе синтетического каучука, а затем 8 октября 1970 г. на заводе СК ПАО «Нижекамскнефтехим» [87, 82, 48]. В настоящее время изопреновый каучук СКИ-3 (ГОСТ 14925—79) выпускают двух групп: СКИ-3 1-й группы — с пластичностью 0,30—0,40, СКИ-3 2-й группы — с более высокой пластичностью 0,41—0,48 [10].

Использование комплексных катализаторов на основе производных титана и алюминия дает возможность получать каучуки типа СКИ-3 с высоким содержанием цис-1,4-звеньев, присоединенных почти исключительно по типу «голова к хвосту». СКИ-3 имеет регулярную структуру, не содержит некаучуковые компоненты, в молекулярных цепях полимера отсутствуют функциональные группы. Каучук имеет узкое молекулярно-массовое распределение.

СКИ близок к натуральному каучуку, но есть и отличия в характеристиках, сравнение характеристик представлены в таблице (Таблица 1) [39]. Как можно увидеть из таблицы 1, СКИ-3 уступает по некоторым свойствам НК.

Таблица 1 - Сравнение характеристик натурального и синтетического каучука, марки СКИ-3 [39, 26]

Свойства каучука	Изопреновый каучук	
	Натуральный	Синтетический, марки СКИ-3
Когезионная прочность, Мпа	1,37	0,34
Прочность при растяжении при 100°С, Мпа	20,00	21,6
Клейкость НК-100	100	90
Температура стеклования, °С	от -70 до -72	от -68 до -70
Плотность, г/см ³	0,91-0,92	0,91-0,92
Характеристическая вязкость, дл/г	6,0-9,0	2,5-6,0
Температура кристаллизации, °С	-25	-25
Пластичность, усл. ед.	0,03-0,10	0,30-0,50

Независимо от этого он имеет ряд преимуществ [53]:

- себестоимость СКИ-3 ниже себестоимости НК;
- благодаря пониженной молекулярной массе легче подвергается переработке;
- выбор сырья для получения изопрена, прекурсора СКИ-3, разнообразен;
- масштабность производств может варьироваться в широком диапазоне, ведь она не зависит от климатических условий;
- свойства СКИ-3 можно изменять, удовлетворяя требованиям потребителей [59], [77].

1.2 Структура и свойства синтетического изопренового каучука, особенности марки СКИ-3

Полимеризация изопрена является примером аддитивной полимеризации, в которой повторяющаяся структурная единица в основной

цепи полимера имеет ту же молекулярную массу, что и входящее мономерное звено [15].

В случае 1,2- и 3,4-присоединения образуется асимметрический атом углерода, заместители могут иметь конфигурацию R или S. Как правило, при полимеризации создается равное количество конфигураций R и S. Расположение конфигураций R и S вдоль основной цепи полимера приводит к диастереомерной изомерии. Хотя возможно множество комбинаций последовательности R и S, обычно рассматриваются только три полимера. Эти диастереомерные изомеры называются изотактическими, синдиотактическими, и атактическими, что показано на рисунке 1 [15].

В случае изотактического полимера все мономерные звенья добавляются одинаково в конфигурации R или S. В синдиотактическом случае полимерная цепь состоит чередующихся конфигураций, тогда как в атактическом полимере расположение конфигурации являются случайными.

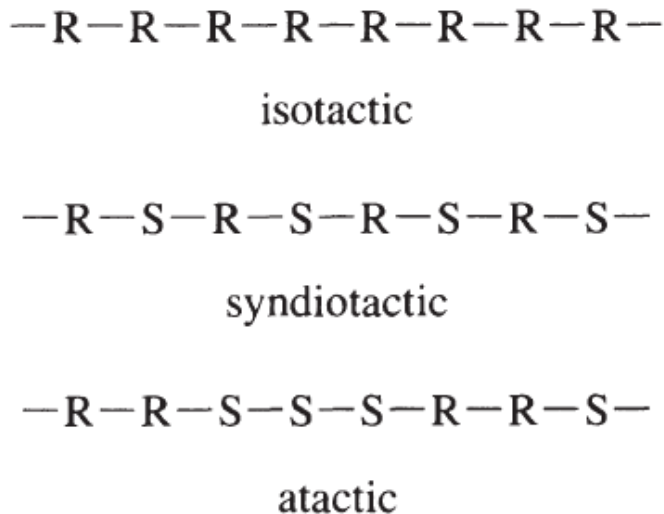


Рисунок 1 – Схематическое представление изо-, синдио- и атактичности

Структуры изотактических и синдиотактических 3,4- и 1,2-полиизопрена приведены на рисунке 2 [15].

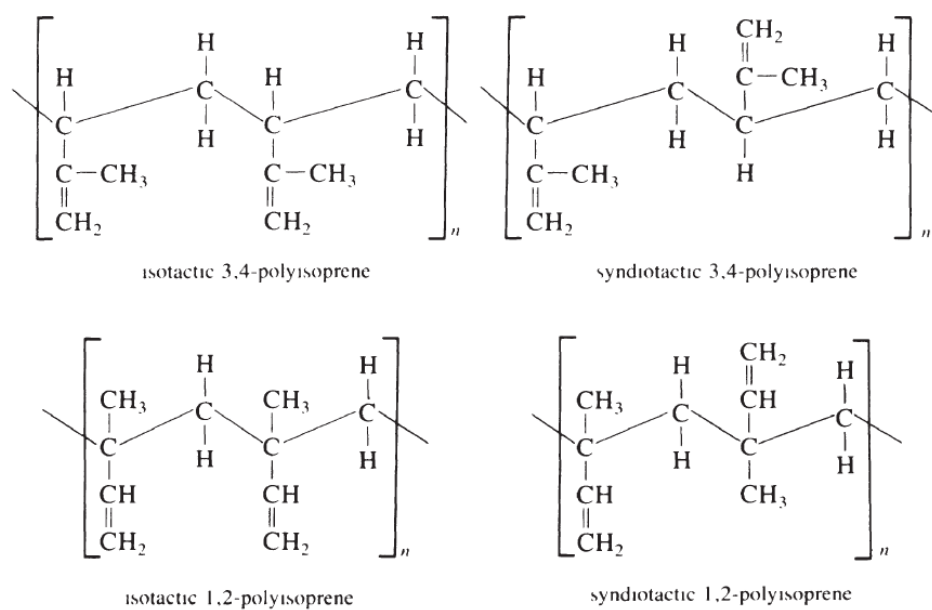


Рисунок 2 – Структура изотактического и синдиотактического полиизопрена [15]

СКИ-3 получают полимеризацией 2-метилбутадиена-1,3 с использованием катализатора Циглера-Натта (комплексный катализатор на основе соединений титана и алюминия) в инертной среде растворителя.

Молекулярная цепь СКИ-3 состоит из звеньев 1,4-цис-полиизопрена до 94-97 %, 1,4-транс-полиизопрена 2-4 % и около 1-2 % изопреновых звеньев в положение 1,2 и 3,4 [29].

Степень стереорегулярности микроструктуры зависит от типа катализатора и условий полимеризации. Микроструктура полиизопрена оказывает первостепенное влияние на определяющие физико-механические свойства резины.

С увеличением содержания транс-1,4-, 1,2- и 3,4-звеньев в полимере снижаются прочностные свойства при растяжении, эластичность по отскоку и, как правило, относительное удлинение при разрыве, повышается температура стеклования и ухудшается морозостойкость [29].

Важнейшие молекулярные параметры каучука СКИ-3 представлены на блок-схеме на рисунке 3 [29].



Рисунок 3 – Важнейшие молекулярные параметры каучука СКИ-3

Технологические свойства синтетического изопренового каучука зависят от содержания золь- и гель- фракций. Для изготовления резиновых смесей СКИ-3 должен содержать 80-85 % золь- и 16-20 % гель-фракций. В случае повышения содержания последних более 20 % происходит ухудшение технологических свойств, увеличивается жёсткость и уменьшается пластичность, а это ограничивает его применение в автомобильной промышленности [29].

Наличие даже небольших количеств изопреновых звеньев в положении 1,2- и 3,4- ухудшает кристаллизацию. Так, СКИ-3 кристаллизуется в 3-4 раза медленнее НК. Впрочем, такая особенность практически не влияет на прочность при растяжении. На рисунке 4 представлен спектр ЯМР для линейных и разветвленных полиизопренов. Характерные пики алкеновых протонов полиизопрена существуют в диапазоне 4,5–5,5 м.д. [62].

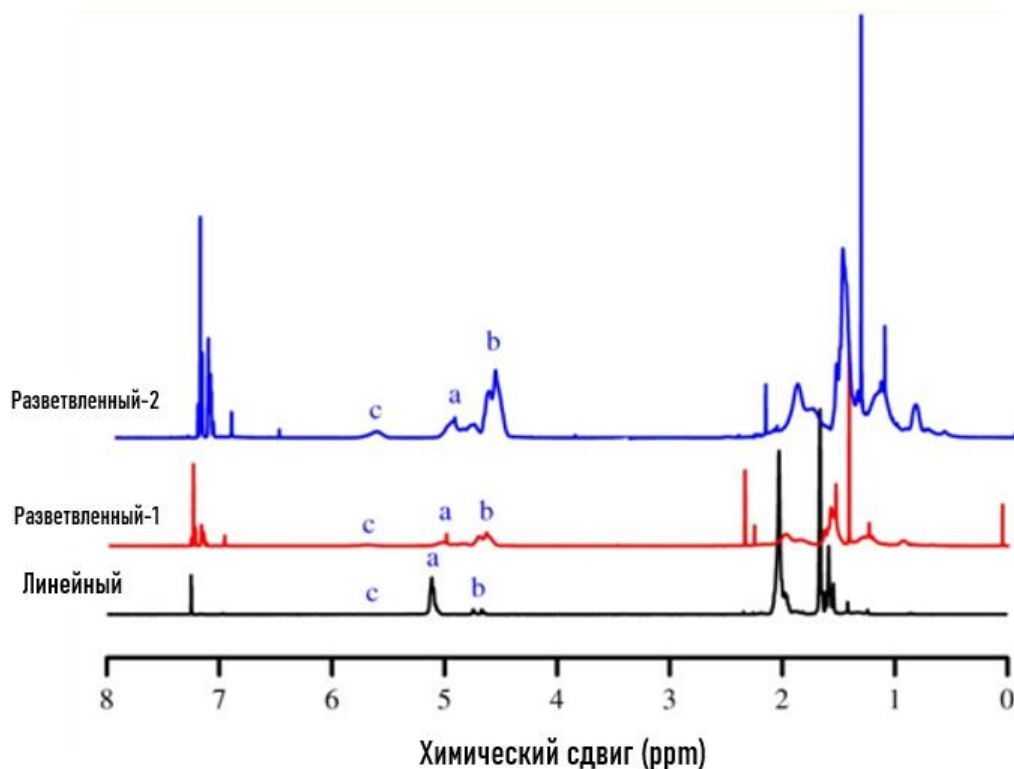


Рисунок 4 – Спектры ^1H ЯМР линейного и разветвленного полиизопрена [62]

Пики при 5–5,2 м.д. соответствуют 1,4-микроструктуре $[(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}]$, а пики при 4,6–4,8 м.д. относятся к 3,4-микроструктуре $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]$. Разница в микроструктуре между линейными и разветвленными полимерами состоит в том, что линейный полимер состоит в основном из 1,4-микроструктуры, тогда как сильно разветвленные образцы имеют преимущественно 3,4-микроструктуру. Пик (а) обусловлен 1,4-микроструктурой, а пики (б) и (с) — 3,4- и 1,2-микроструктурой, соответственно. В линейном полиизопрене пик (с) отсутствует, а наблюдается очень маленькое значение (б), тогда как в разветвленном полиизопрене наблюдается появление пика (с), точно так же пик (б) более заметен в разветвленном полиизопрене.

ПЭМ уже много лет широко используется для получения информации о морфологии синтетических макромолекул. В работе [62] ПЭМ-анализ линейного полиизопрена и разветвленного полиизопрена проводят для оценки влияния разветвления на морфологию полимеров, а также для

сравнения образцов линейного и разветвленного полимера, образцы для визуализации готовили путем криоультрамикротомии. Типичные данные представлены на рисунке 5 [62].

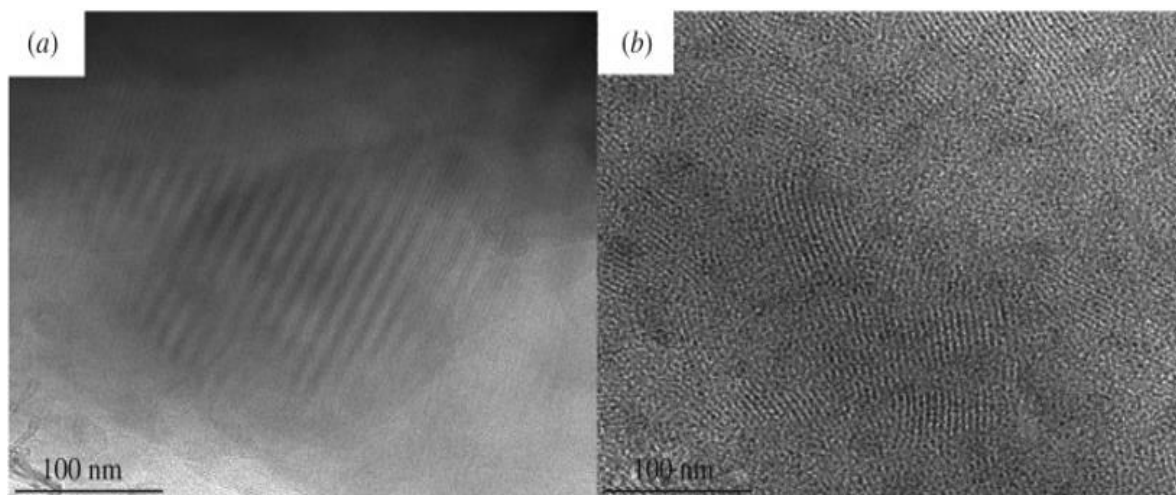


Рисунок 5 - ПЭМ-изображения (а) линейных и (б) разветвленных полиизопренов [62]

Из рисунка видно, что структура влияет на морфологию полимеров. Увеличение ветвления привело к менее упорядоченной морфологии. Можно видеть, что линейный полимер демонстрирует высокий уровень дальнего порядка, как и ожидалось [54]. Высокая степень ветвления препятствует любому дальнему упорядочению.

Самоармирующиеся каучуки, такие как натуральный каучук, полиизопреновый каучук и бутилкаучук демонстрируют уникальную кристаллизацию, вызванную деформацией. Такое поведение наделяет каучуки способностью самоупрочнения при деформации. Таким образом, эти каучуки широко используются в продуктах, работающих в суровых условиях, таких как шины и амортизаторы.

В работе [90] методом синхротронной широкоугольной рентгеновской дифракции *in situ* изучена молекулярная ориентация и деформационная кристаллизация синтетического полиизопренового каучука при одноосной деформации при 0 °С. Высокая интенсивность синхротронного

рентгеновского излучения и новые методы анализа изображений позволили оценить массовые доли деформационных кристаллов и аморфных цепочек как в ориентированном, так и в неориентированном состоянии. Было обнаружено, что большая часть полимерных цепей (~75%) находится в состоянии случайного клубка даже при больших деформациях ($> 5,0$). Только около 5% аморфных цепей были ориентированы, тогда как остальные цепи (~20%) находились в кристаллической фазе, что показано на рисунке 6.

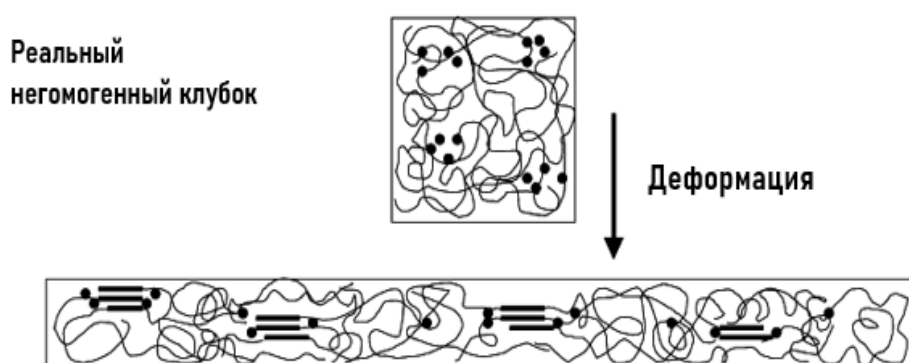


Рисунок 6 - Схематическая модель одноосно деформированного вулканизированного полиизопрена (микрофибрилярная структура, кристаллиты, поперечные связи и случайные клубки) [90]

Синтетический полиизопреновый каучук показал различное поведение структурных изменений, вызванных деформацией, что можно объяснить различием в топологии поперечных связей. Результаты показали, что деформация индуцирует сеть микрофибрилярных кристаллов в синтетических полиизопреновых каучуках из-за неоднородности распределения поперечных связей, которая отвечает за их эластичные свойства. Изопреновый каучук хорошо растворим в бензине и ароматических у/в и не растворим в спиртах и кетонах. Из-за этого РТИ на его основе стойки к влиянию воды и спиртов, а также ацетона и не стойки к действию бензина, ароматических у/в, некоторых кислот.

Диэлектрические свойства резины на основе СКИ-3 аналогичны резинам из НК.

СКИ-3 легко смешивается с модификаторами различного назначения и с многообразными видами каучуков. Как почти все полимерные материалы СКИ-3 склонен к механической и термодеструкции, этот факт ограничивает температурный диапазон его получения.

Как уже было сказано ранее, данная марка каучука по сравнению с НК обладает низкой когезионной прочностью. Это объясняется отсутствием некаучуковых компонентов, которые содержат функциональные группы: карбоксильные, гидроксильные, сложноэфирные.

1.3 Перспективные методы модификации СКИ-3 с целью улучшения его эксплуатационных характеристик

Модификация каучуков – решение одной или одновременно нескольких задач по улучшению свойств, осуществляемое как на стадиях производства, так и в результате дополнительной обработки.

Модификация разделяется на группы [40]:

- физическая;
- химическая;
- комбинированная;
- композиционная.

С тех пор, как человек получил синтетический изопреновый каучук, он пытается воссоздать свойства, присущие НК. На сегодняшний день ведётся разнообразного рода исследования в области повышения эксплуатационных характеристик СКИ-3, причём этим занимаются учёные не только в России, но и за рубежом.

Для повышения когезионной прочности были изучены следующие перспективные добавки: эфиры малеиновой кислоты [4, 32]; белки [33]; ФЛК [46]; углеродные нанотрубки [70].

Рассмотрим процессы модификации СКИ-3 более детально.

1.3.1 Химическая модификация СКИ-3 с целью улучшения физико-механических свойств, повышения когезионной прочности и термостойкости

Одним из эффективных методов получения полимеров с улучшенными свойствами является химическая модификация, обычно заключающаяся в обработке уже образовавшейся молекулы полимера низкомолекулярным реагентом. Наиболее широко используемый путь модификации – введение функциональных групп в полимерную цепь путем реакций присоединения или замещения [100].

Введение функциональных групп в макромолекулу полимера влияет на его свойства. Это видно, например, из сравнения свойств промышленного синтетического изопренового каучука СКИ-3 со свойствами полукоммерческого карбоксилатного изопренового каучука СКИ-3К [69]. Резиновые массы на основе СКИ-3 обладают пониженной когезионной прочностью, а их вулканизаты обладают плохой адгезией к металлическим поверхностям, тогда как СКИ-3К характеризуется высокой прочностью резиновых масс и высокой адгезией вулканизатов к металлам.

Известным методом улучшения свойств СКИ является модификация путем введения функциональных групп и, в частности, карбоксильных и гидроксильных групп или атомов хлора [73, 76].

Целью исследования Курбановой Н.И. и др. [69] было получение модифицированных СКИ с улучшенными физико-механическими свойствами, высокой когезионной прочностью и высокой термостойкостью путем модификации каучука трихлоруксусной кислотой (ТХУК). В качестве объекта исследования использовали каучук СКИ-3 с ненасыщенностью 96 моль% и вязкостью по Муни 61; инициатор – пероксид бензоила (ПБ). Авторы предполагают следующую схему реакции ТХУК с макромолекулой каучука в присутствии ПБ, что показано на рисунке 7 [69]:

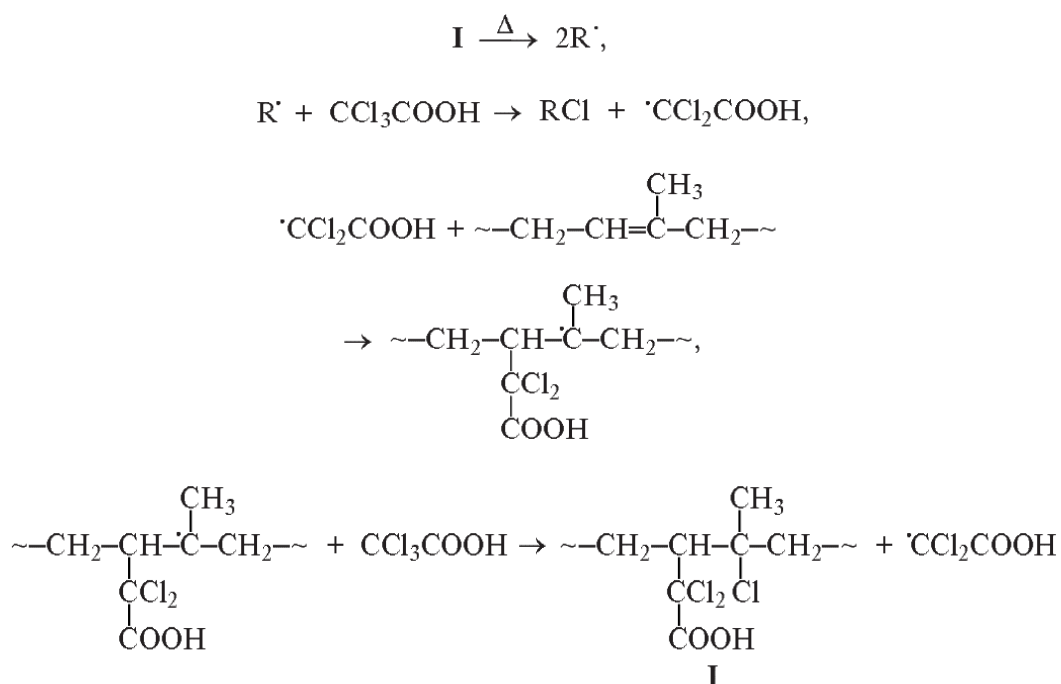


Рисунок 7 – Схема модификации СКИ-3 трихлоруксусной кислотой [16]

Инициатор под действием тепла распадается на радикалы, которые, в свою очередь, отрывают атом хлора от ТХУК с образованием RCl. Образующиеся в процессе радикалы $\cdot\text{CCl}_2\text{COOH}$ присоединяются к двойной связи каучука. Затем происходит отщепление атома Cl от ТХУК макрорадикалом с образованием продукта I. Продукт I может отщеплять HCl с образованием продукта II, который затем подвергается лактонизации в ионных условиях с образованием структуры ди-хлор- γ -бутиролактона III, что показывает рисунок 8.

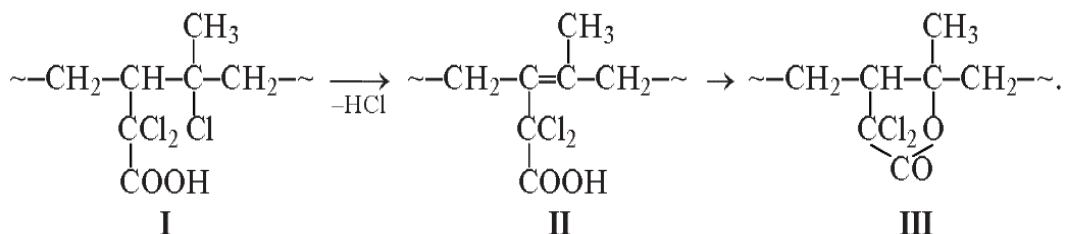


Рисунок 8 - Схема модификации СКИ-3 трихлоруксусной кислотой [69] с образованием структуры ди-хлор- γ -бутиролактона III

Результаты механических испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты механических испытаний

Каучук	Прочность при 300% удлин., МПа,	Предел прочности при растяжении, МПа	Удлинение, %		Предельная прочность на разрыв, кН м ⁻¹	Адгезионная прочность к стали, МПа
			Относительное	Остаточное		
СКИ-3	14.2	28.5	490	22	70	0.05
СКИ-3, модифицированный ТХУК	15.8	32.1	470	20	80	4.0
Карбоксилатный СКИ-3К	15.3	30.2	460	21	72	1.0

Как видно из таблицы 2, напряжение при удлинении 300 % и предел прочности при растяжении исходного образца СКИ-3, модифицированного СКИ-3 и карбоксилатного СКИ-3К практически идентичны. При этом адгезия к стали у модифицированного ТХУК СКИ-3 увеличивается в 4 раза по сравнению с СКИ-3К [69].

1.3.2 Модификации для постфункционализации концевых блоков полиизопрена

В резине традиционные макромолекулы СКИ сшиты путем соединения каждой цепи с другими необратимыми, стабильными, ковалентными связями. Основная цель сшивки состоит в том, чтобы улучшить такие свойства, как большая растяжимость, хорошая эластичность, высокая ударная вязкость и способность к растворению.

Однако, для каучуковых технологий большая часть систем сшивания (например, серная вулканизация) образуют постоянную сеть, которая запрещает повторное использование отходов вулканизированной резины, что создает экологические проблемы.

В последнее время получили распространение супрамолекулярные полимеры, содержащие направленные и обратимые химико-физические связи: они открыли новое направление исследований термообратимых сшитых полимеров. Взаимодействия в супрамолекулярных полимерах

происходит за счет водородных связей, π - π -взаимодействий, комплексообразования лиганд-металл и т. д. [51, 50]. Система водородных связей обладает средней прочностью, высокой направленностью и селективностью и составляет наиболее важные взаимодействия при построении супрамолекулярных структур. Водородные связи были активно использованы для образования термообратимой сшивки материалов в процессе самосборки [95, 67, 86], так как они значительно ослабевают при повышенных температурах.

Был достигнут новый подход к модификации для постфункционализации концевых блоков полиизопрена (СКИ) и введения различных мотивов, которые способны образовывать самокомплементарные водородные связи. Стабильность образующихся структур можно регулировать в широком диапазоне от слабой до сильной с силой взаимодействия от единиц до десятков кДж моль⁻¹.

Важным фактором стабильности сетей с водородными связями является константа комплексообразования. На нее влияют введенные донорные и акцепторные группы водородных связей, а также их пространственное расположение.

Li и др. [71] обнаружили, что для значительного увеличения прочности полимера за счет сшивания водородными связями, одной пары донора и акцептора водородных связей недостаточно, но относительно легко улучшить прочность путем объединения водородных связей в массивы. Несколько водород-связующих массивов использовались для получения достаточно обратимых полимерных сетей в разных работах. Так, Hilger C. и Stadler R. [64] показали, что два массива двойных водородных связей на функциональную группу, полученные с помощью присоединения группы карбоновой кислоты к фенилуразолу, использование звеньев 4-карбоксифенилуразола дает впечатляющие механические свойства, обусловленные образованием больших ансамблей ассоциированных 4-карбоксифенилуразольных групп.

Однако водородные связи слабее по сравнению с ковалентными и ионными связями. Следовательно, если полимер должен улучшить свои характеристики за счет водородных связей, можно ввести множество взаимодействий водородных связей для образования сетей водородных связей. Mordvinkin et al. [81] сообщили о модификации поли(бутадиена) привитыми фенилуразольными группами, способными образовывать димеры с двойными водородными связями. Свойства были улучшены по сравнению с немодифицированным поли(бутадиеном).

Ding и др. [57] методом анионной полимеризации получили супрамолекулярный эластомер нового типа – СКИ с четко определенной молекулярной массой и составом. На втором они провели на СКИ несколько реакций функционализации. В зависимости от полярности вводимых групп и их количества СКИ становится амфифильным. Гидроксильные, изоцианатные и уреидо-пиримидиновые группы (URu) были привиты к концам основных цепей полиизопрена, которые затем были ковалентно сшиты. Таким образом, формировалась надмолекулярная структура, и этот новый эластомер обладал более высокой энергией связи. Результаты ТГА показали, что добавление URu способствует образованию межмолекулярных водородных связей, а также улучшается термическая стабильность полимера. Кривые напряжение-деформация показали, что после определенной деформации происходит значительное явление упрочнения под напряжением. Эластичность и жесткость эластомера характеризовали методом динамического механического анализа (ДМА). При температуре выше 20 °C значение тангенса δ также увеличивалось, что свидетельствовало об улучшении его демпфирующих свойств. Температурно-зависимые ИК-спектры показали, что с повышением температуры волновые числа постепенно смещаются в область более высоких частот, а пики поглощения уширяются: это происходит из-за сильных водородных связей в системе, что показано на рисунке 9.

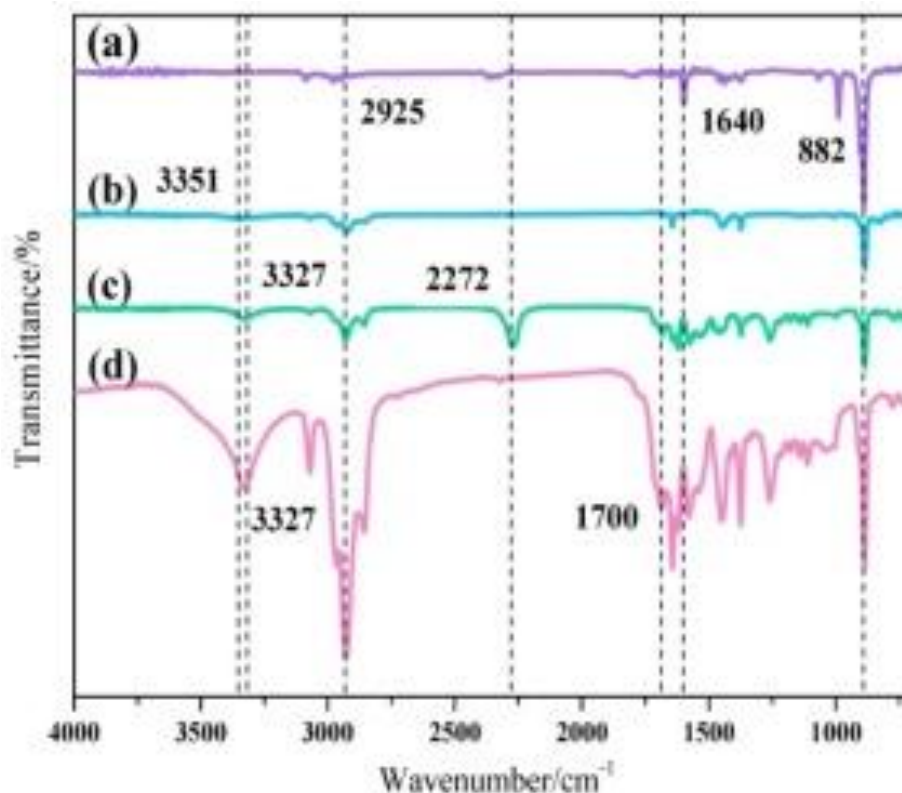


Рисунок 9 - Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье (FTIR) (a) полиизопрена (PI), (b) PI-OH, (c) PI-NCO и (d) PI-Ury [57]

1.3.3 Хлоркаучуки на основе СКИ-3, применяемые в качестве клеев

Эластомерные материалы различных типов широко используются для изготовления клеев. Высокоэластичные характеристики каучуков, такие как способность к большим восстанавливаемым деформациям в сочетании с низким модулем Юнга определяют их широкое применение в рецептурах клеев для различных приложений. Они могут использоваться как в качестве основного компонента, так и в качестве модифицирующих добавок. Резиновые клеи представляют собой растворы каучука в органических растворителях. В состав клеев также могут входить другие компоненты.

Области применения эластомерных клеев - авиастроение, автомобилестроение, строительство зданий, полиграфия и издательское дело, производство прорезиненных тканей, химическая промышленность, производство тонкостенных резиновых изделий и искусственная кожа.

Еще в 19 веке большое внимание было уделено модификации натурального каучука соединениями хлора, в том числе при пропускании газообразного хлора через растворы каучука.

В настоящее время схема процесса хлорирования полиизопренов путем пропускания хлора через заранее приготовленный раствор полимера в полярном растворителе, инертном к хлору, разработана и достаточно широко используется [101]. Тетрахлорид углерода чаще всего применяют в качестве растворителя.

Хлор пропускают через раствор каучука при 70–74°C в течение 5–6 ч до достижения концентрации 62–68%. Затем полимер осаждается горячей водой или водным раствором щелочи. Также известна методика, в которой полученный раствор распыляют в зоне испарения в поток воздуха или инертного газа при температуре до 75°C. На заключительном этапе синтеза растворитель отгоняют, полимер отфильтровывают и сушат. Полученный таким образом хлоркаучук представляет собой сыпучий белый порошок, абсолютно нетоксичный, который не имеет вкуса и запаха, не горюч, не взрывоопасен, и не раздражает кожу.

Клеи на основе хлоркаучуков способны обеспечить надежное соединение резины к различным алюминиевым сплавам, цинковым покрытиям, магнию, чугуну и др.

В работе Малышевой и соавт. [76] исследованы клеевые составы на основе зарубежного хлоркаучука (Пергут С20) и отечественного хлорполиизопрена (С1-СКИ-3 и С1-СКИ-5). С помощью термодинамического подхода определен оптимальный растворитель для получения клеевых компаундов на основе хлоризопреновых каучуков. Методами ТГА и ДСК определены стойкость хлорированного натурального каучука (Пергут С20) и синтетического изопренового (С1-СКИ-3 и С1-СКИ-5) каучуков к действию высоких температур. Показана возможность использования отечественных хлорированных полиизопренов на основе каучуков СКИ-3 и СКИ-5 для

промышленного производства эластомерных клеев, что показано на рисунке 10.

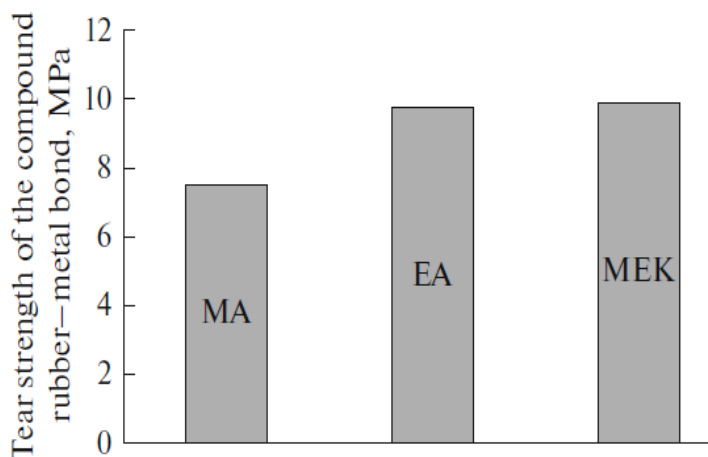


Рисунок 10 - Влияние растворителя в клеевом составе на основе хлорированного СКИ-3 на прочность адгезии к металлу. Растворитель: МА - метилацетат, ЕА - этилацетат, а МЕК – метилэтилкетон [76]

Полимерные функциональные клеи различного назначения во многом определяют стабильность работы и долговечность комплексно-нагруженных систем, применяемых в авиации и космонавтике [31], [18]. Применяемые клеи обеспечивают надежность авиационных конструкций различных типов и позволяют уменьшить трудоемкость изготовления узлов в 4-6 раз, увеличить срок службы в 10 раз [84]. Вопросы герметизации до сих пор являются актуальными. Обеспечение непроницаемости клепаных, сварных и болтовых соединений элементов конструкции достигается путем использования различных герметизирующих материалов, основным элементом которых являются полимеры, в том числе каучуки.

1.3.4 Модификация СКИ-3 белками и фосфолипидами для создания физической сети

Многие исследователи отмечают, что синтетический цис-1,4-полиизопреновый каучук (СКИ) считается наиболее многообещающей альтернативой НК из-за их сходства структуры молекулярной цепи.

α -конец и ω -конец НК связаны с фосфолипидами и белками, соответственно, образуя «природную сеть». Эта естественная сеть имеет сильное влияние на проведение кристаллизации, вызванной деформацией, и значительно улучшает механические свойства. При построении подобной модели из СКИ он будет имитировать структуру и функцию НК.

Большой интерес у учёных вызвали белки, полученные из отходов животного происхождения.

Потапов Е.Э., Гончарова Ю.Э., Имнадзе Е.Г. изучали влияние белков, таких как: коллаген, альбумин и ПАВ (неонол В1020-12, ПАВ 1019 и др.) в резиновых смесях. Модификация каучука смесью белка с ПАВ снижала вязкость, увеличивала когезионную прочность, стойкость к подвулканизации, скорость к вулканизации смесей [39].

Колотилин Д.В., Резниченко С.В. и др. авторы использовали не белки, а их гидролизаты. В результате был получен СКИ-3, модифицированный гидролизатами кератинсодержащих белков с инертностью к процессам окисления, повышенными значениями относительной прочности, сопротивления раздиру [14].

Маннапова Л.Р., Хусаинов А.Д., Черезова Е.Н. и др. авторы использовали в качестве добавки лигноцеллюлозу, синтезированную из отходов лесной промышленности. Её применение увеличило когезионную прочность, прочность при разрыве и сопротивление раздиру. Но в промышленности лигноцеллюлоза в качестве добавки так и не нашла своё применение из-за снижения пластичности, эластичности и повышения твёрдости резин при её введении [23], [22].

Как уже было сказано ранее, в качестве добавки, повышающей когезионную прочность, использовался ФЛК – фосфолипидный концентрат. Это побочный продукт пищевой промышленности, выпускаемый на АО «Казанский жировой комбинат» [46].

Самым уникальным является то, что ФЛК содержит высокое количество кефалина и лецитина, а они присутствуют в составе НК, что показано на рисунке 11 [45].

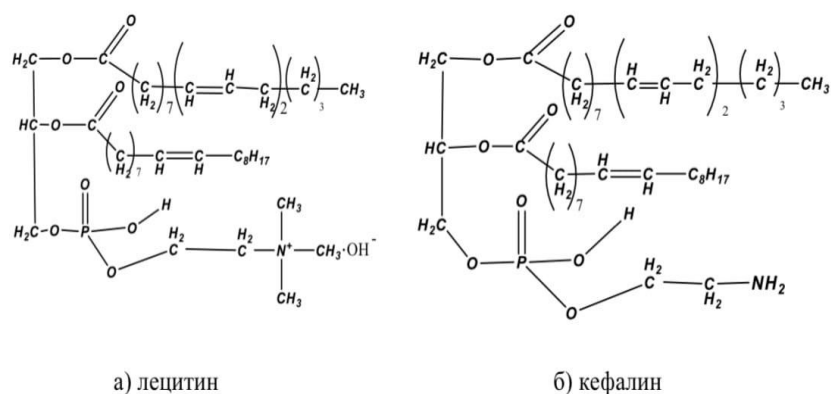


Рисунок 11 – Структурная формула фосфолипидных компонентом в ФЛК, лецитина (а) и кефалина (б) [46]

Фосфолипиды – поверхностно-активные вещества, улучшающие распределение добавок в резине.

Помимо повышения когезионной прочности и улучшения распределения модификаторов, ФЛК в количестве 3-5 масс.ч./100 масс. ч. СКИ-3 уменьшает вязкость по Муни, улучшает эластичные свойства, степень дисперсности углерода в резиновых смесях до 96 % и увеличивает термостойкость.

ФЛК имеет единственный и, пожалуй, главный недостаток, при хранении концентрат расслаивается, а это вызывает конкретные трудности при использовании [41].

В работе [91] изучалась взаимосвязь длины цепочки олигопептида и связыванием олигопептида для получения прочного и стабильного полиизопренового эластомера, сравнимого с вулканизированным аналогом. Установлено, что при увеличении длины цепочки полипептида от 30 до 200 нм механическая прочность и термостабильность эластомеров заметно возрастают при сохранении высокой растяжимости, что показано на рисунке

12. Высокие кажущиеся энергии активации и уменьшенная скорость релаксации может объяснить наблюдаемое явление.

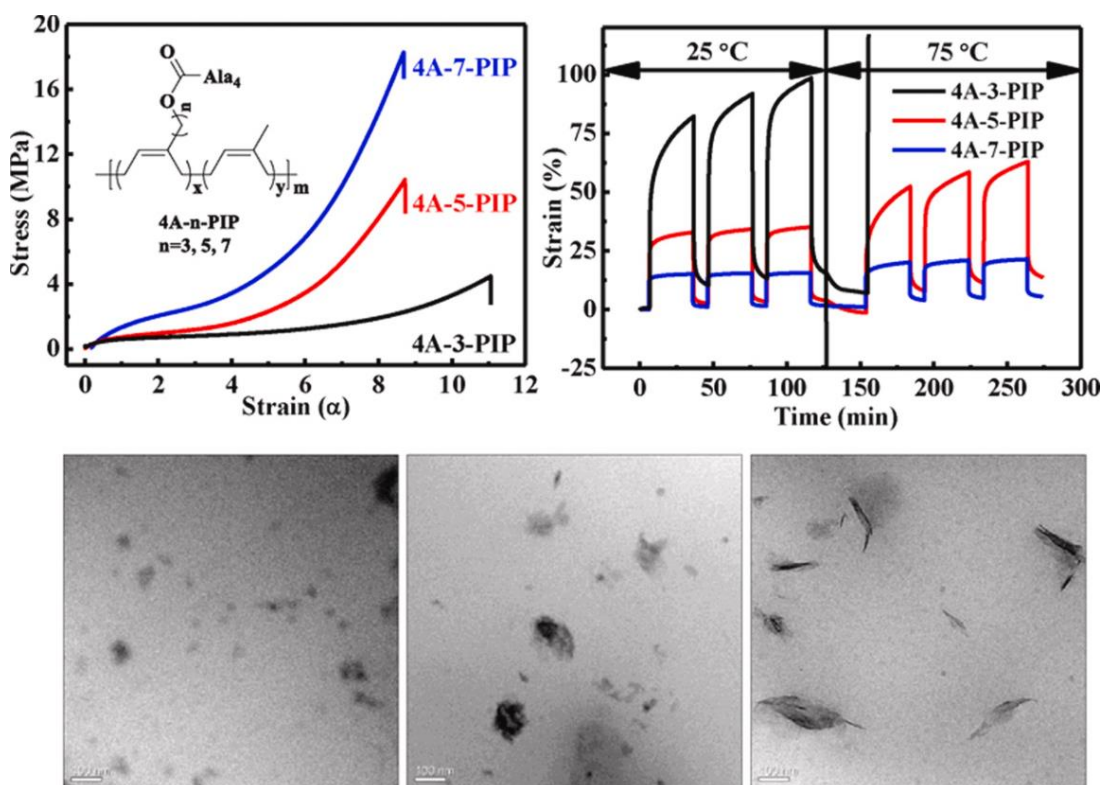


Рисунок 12 – Взаимосвязь длины цепочки олигопептида и механических свойств композита олигопептид-полиизопрен [91]

Этот случай указывает на то, что управление архитектурой полимера может согласовываться с супрамолекулярными взаимодействиями и расширять их применение.

В работе Chu H. и др. для того, чтобы имитировать натуральный каучук и понять функцию фосфолипидов в натуральном каучуке, синтезировали полиизопрен, модифицированный фосфатидилхолином (ФХ) [55]. Полиизопрен (ПИ) сначала бромировали N- бромсукцинимидом, а затем вводили диэтилмалонат в качестве ответвления цепи ПИ. Последовательно фосфолипиды (РС) прививали в разветвленную цепь ПИ посредством конденсации активированных сложноэфирных концов в диэтилмалонате и amino-концов в РС с получением желаемого продукта ПИ-рс, что показано на рисунке 13.

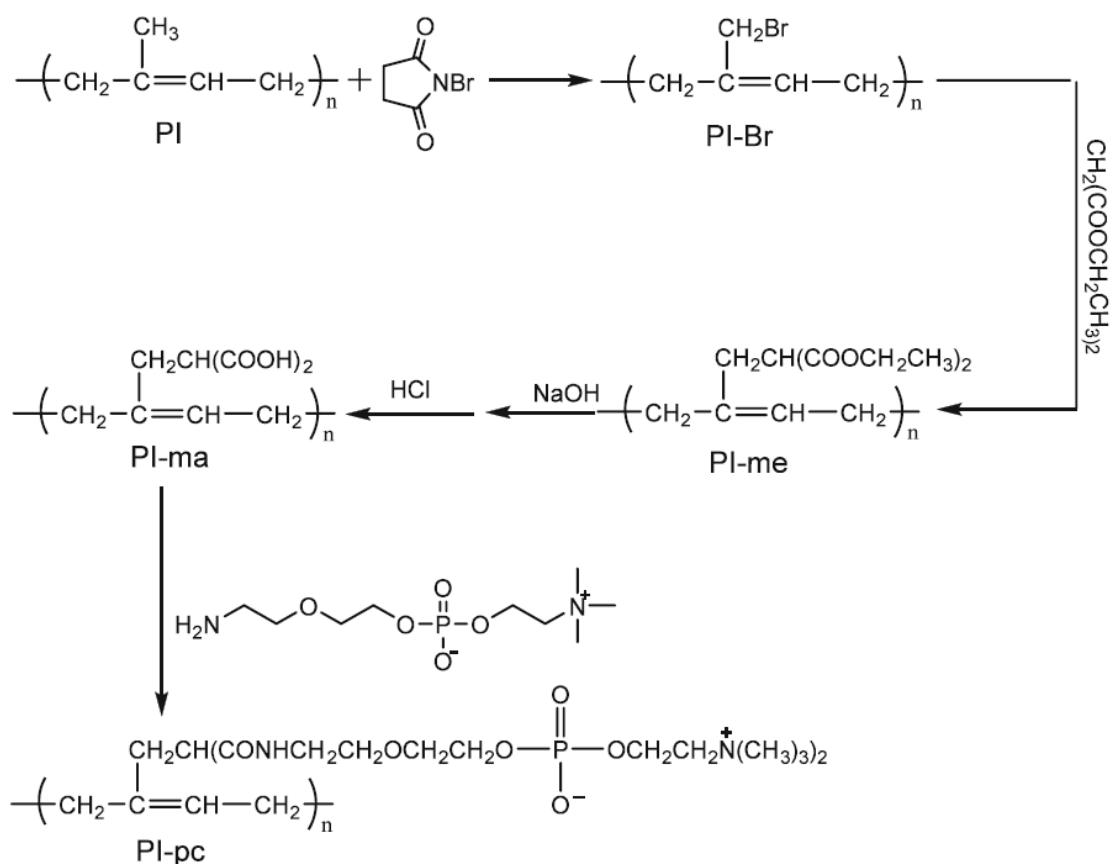


Рисунок 13 – Механизм синтеза полиизопрена, модифицированного фосфатидилхолином (ПИ -pc)

Объемная структура приготовленного ПИ-pc тщательно охарактеризована спектрами ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье (FTIR), гельпроникающей хроматографией и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Введение PC в разветвленную цепь PI увеличивает молекулярную массу, а также температуру стеклования (T_g) полиизопрена. Увеличение T_g и энтальпии плавления для ПИ -PC как из раствора, так и из эмульсии указывает на то, что присоединенный PC способствует самосборке цепей ПИ и, таким образом, способствует кристаллизации.

Данная работа представляет собой новый метод прививки фосфолипидов к полиизопрену для имитации структуры натурального каучука, а также для изучения влияния фосфолипидов на свойства натурального каучука.

С целью изучения влияния фосфатных групп на механические свойства полиизопренового каучука, в работе Li и др. [72] было синтезировано концевое функционализированное соединение (ПИ-Р), содержащее фосфатные группы, и дополнительно проведена вулканизация для получения модельного соединения В-ПИ-Р. В результате испытаний было установлено, что эти фосфатные группы образуют полярные агрегаты в матрице неполярного полиизопренового каучука, выступая в качестве дополнительных динамических центров сшивки, что увеличивает плотность сшивки и улучшает механические свойства. Влияние фосфатных групп на кристаллизацию, индуцированную напряжением (SIC), было дополнительно исследовано с помощью синхротронной широкоугольной рентгеновской дифракции (WAXD). Фосфатные группы не только уменьшали начальное напряжение SIC, но также замедляли подвижность молекулярных цепей, которые препятствуют латеральному росту кристаллов. Полученные результаты помогают глубже понять роль фосфатных групп в формировании сетки и управлять молекулярной структурой полиизопренового каучука следующего поколения.

Схема синтеза представлена на рисунке 14. Молекулярные массы ПИ и ПИ-ОН составляют $4,96 \times 10^5$ и $4,47 \times 10^5$ г·моль⁻¹, соответственно.

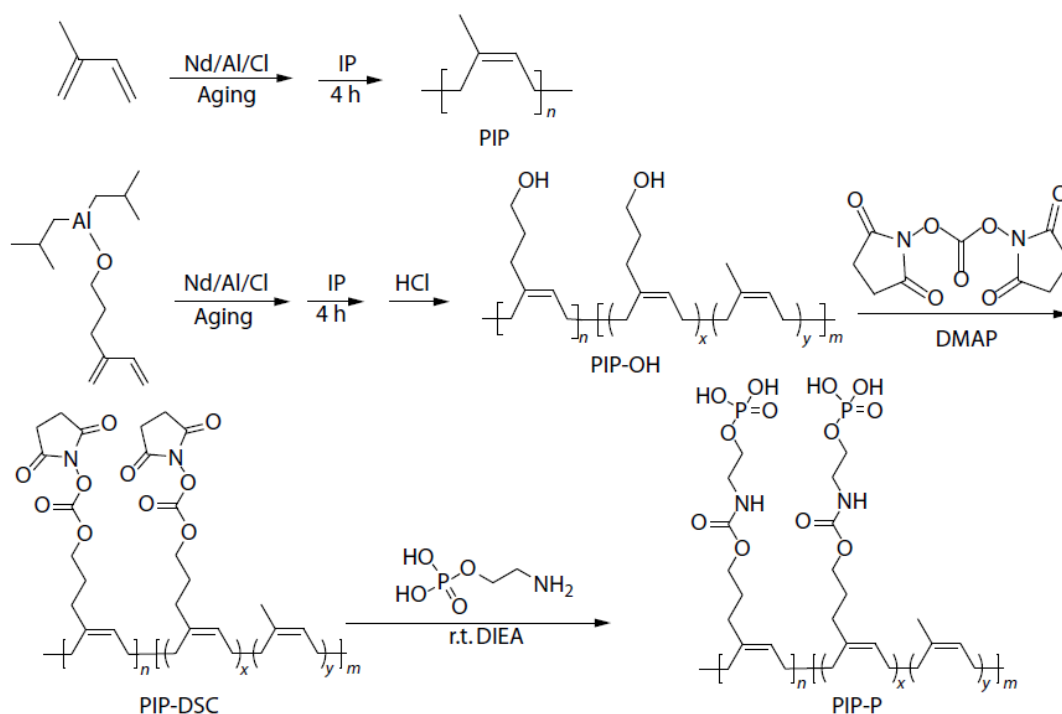


Рисунок 14 – Синтез ПИ и ПИ с привитыми фосфатными группами [72]

Для изучения влияния функции фосфатных групп на механические свойства были проведены испытания на одноосное растяжение. Кривые напряжение-деформация и соответствующие механические параметры производительности показаны на рисунке 15.

При скорости деформации $100 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$ образец В-ПИ имеет предел прочности при растяжении 4,28 МПа и модуль Юнга 2,27 МПа. Для сравнения, модуль упругости и модуль Юнга в образце В-ПИ-Р составляют 6,61 и 3,35 МПа соответственно. Это явление указывает на то, что фосфатная группа агрегирует дополнительную сетчатую структуру, увеличивая плотность сшивки, что приводит к увеличению модуля Юнга ($2,27 \text{ МПа} \rightarrow 3,35 \text{ МПа}$) [72].

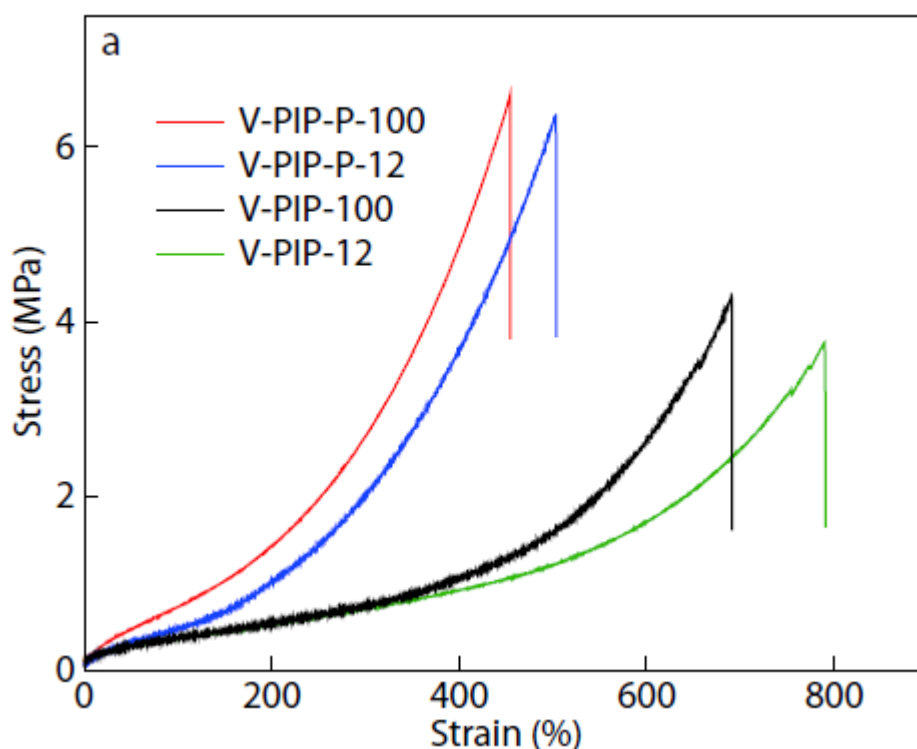


Рисунок 15 – Испытания на одноосное растяжение. Кривые напряжение - деформация. В-ПИ-Р – вулканизированный полиизопрен с привитыми фосфорными группами. Цифры в конце - скорости деформации 100 и 12 $\text{мм} \cdot \text{мин}^{-1}$ [72]

Между тем, из ранее опубликованных данных известно, что эти фосфатные группы также действуют как нанонаполнители. Сильное взаимодействие агрегатов фосфатных групп и каучуковых цепей уменьшает подвижность цепей молекул каучука и влияет на сетчатую структуру модельных соединений. Следовательно, удлинение при разрыве В-ПИ-Р снижено (691%→454%). Более того, это сильное межфазное взаимодействие может эффективно передавать нагрузку, что приводит к увеличению модуля упругости (4,28 МПа→6,61 МПа) [72].

Таким образом было показано, что фосфатные группы образуют полярные агрегаты в матрице из неполярного полиизопренового каучука, и служат дополнительными узлами поперечных связей, что увеличивает количество сшивок и улучшает механические свойства.

1.3.5 Функционализированный графен и УНТ в каучуковых композитах

Эластомерные композиты заняли уникальное положение среди технологически важных материалов из-за их обширного и потенциального применения. Значительный интерес вызывают эластомерные композиты на основе графита, известные как материалы нового поколения, благодаря их исключительным электрическим, механическим и проницаемым свойствам. В научных работах проводится исследование свойств различных графитовых наполнителей, таких как чешуйчатый природный графит, расширенный графит, графитовые нанопластины и графен. Обсуждается зависимость реологических, электрических, механических, термических, диэлектрических и барьерных свойств эластомерных композитов от содержания этих наполнителей, уделяя особое внимание размеру частиц и способу взаимодействия с матрицей. Показано, что систематическая эволюция от микрокомпозитов к нанокомпозитам дает убедительные доказательства важности графеновых нанокомпозитов. Описано большинство методов получения этих композитов, включая смешивание в растворе, компаундирование каучука, полимеризацию на месте и интеркаляцию расплава.

В последние годы всё большее внимание учёных уделено углеродным материалам – нанотрубкам. Углеродные нанотрубки подразделяют на [21]: однослойные; двухслойные; многослойные; тонкослойные.

УНТ — это новые современные материалы с выдающимися механическими, электрическими и термическими свойствами и высокоразвитыми поверхностями межфазного контакта. По сравнению с другими полимерами композиты УНТ – полимер привлекают больше внимания ученых-материаловедов из-за хорошей совместимости между УНТ и полимерами. На рисунке 16 показаны потенциальные и текущие применения композитов УНТ-полимер, включая электронику, автомобили,

текстиль, аэрокосмическую промышленность, спортивное оборудование, датчики, устройства хранения энергии и фильтры [80].

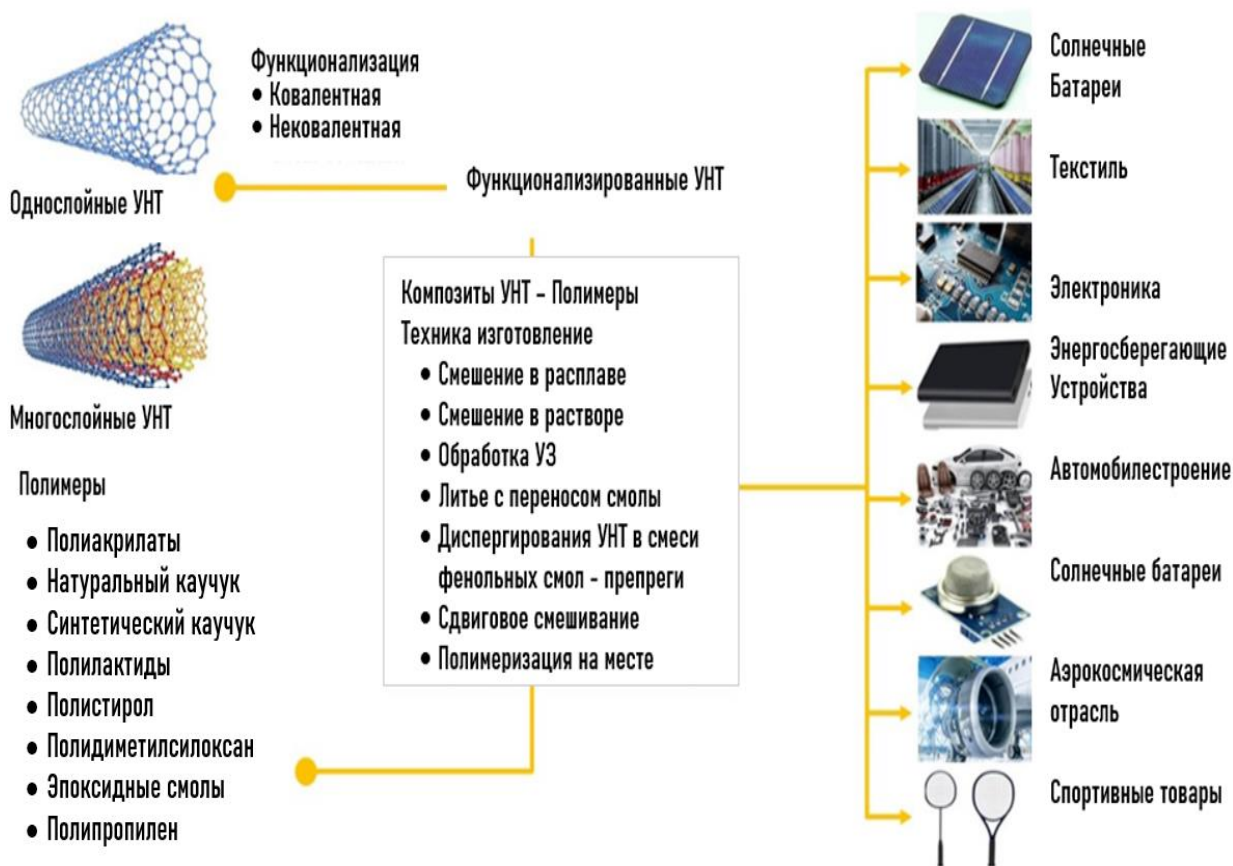


Рисунок 16 – Создание полимерных композитов функц. УНТ – полимер: указаны типы полимеров, техника изготовления композитов, а также области применения [80]

На практике существует множество методов включения и изготовления функционализированных УНТ с полимерной матрицей. Некоторые параметры, которые контролируют максимальную производительность УНТ в полимерных композитах, включают методы изготовления, дисперсию и ориентацию УНТ; длину УНТ и хиральность [80]. Эффект наноразмерного распределения УНТ приводит к исключительно большой площади поверхности внутри нанокомпозитов по сравнению с другими микронными наполнителями на основе углерода, как показано на рисунке 17.

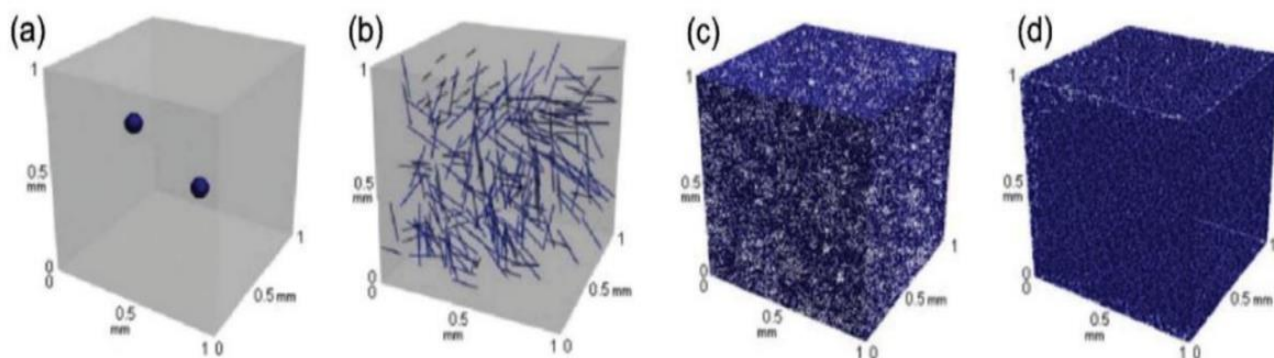


Рисунок 17 – Распределение микро- и наноразмерных наполнителей: (а) частица Al_2O_3 , (б) углеродное волокно, (с) графеновые нанопластинки и (d) УНТ [80]

Ковалентная функционализация заключается в образовании ковалентных связей между функциональной группой и атомом углерода УНТ. Процесс ковалентной функционализации включает несколько химических реакций, приводящих к ковалентным химическим связям между УНТ и функциональными объектами. Их можно разделить на две категории: (1) окисление и функционализация концевых / дефектов, (2) ковалентная функционализация боковых стенок, что гласит рисунок 18 (а)[89].

Карбоксилированные УНТ также могут быть дополнительно модифицированы для достижения других функциональных возможностей. Функциональные карбоксильные группы, полученные в результате окисления, обеспечивают богатую химию, позволяющую присоединять другие молекулы, могут проходить такие реакции, как этерификация [66], тиолирование [89], силанирование [96], прививка полимеров и некоторых биомолекул [89], что гласит рисунок 18 (б).

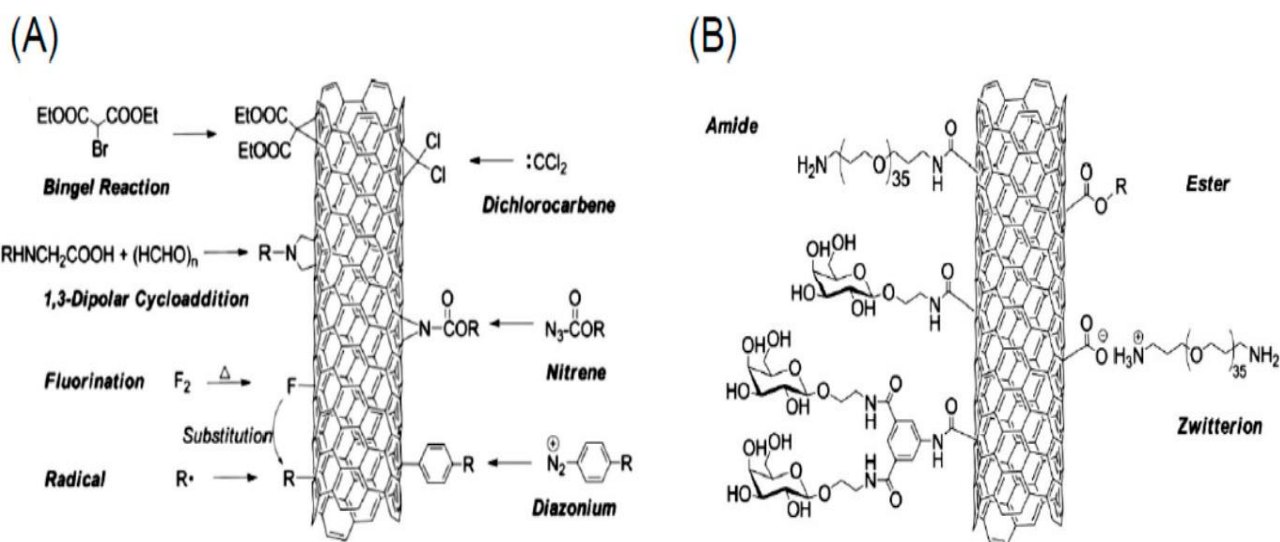


Рисунок 18 - (А) Реакции ковалентного присоединения на боковой стенке углеродных нанотрубок. (В) Реакции, нацеленные на карбоновые кислоты (полученные из поверхности нанотрубок) [89]

В таблице 3 приведены свойства материалов на основе углерода.

Таблица 3 - Физические свойства материалов на основе углерода [74]

Физические свойства	Материалы		
	Графит	ОУНТ	МУНТ
Плотность, г/см ³	1,9-2,3	0,8	1,8
Электропроводность, см	3,3 [°]	10 ⁻² -10 ⁻¹⁵	10 ² -10 ⁶
Электроподвижность, (см ² /В·с)	2·10 ⁴	1800	10 ⁵
Теплопроводность, Вт/(м·К)	2,2 [°]	900-2320	6000
Термостойкость на воздухе, °С	450-650	<600	>600

Богданова С.А., Гатауллин А.Р. и др. авторы исследовали введение УНТ в эластомер и показали, что модификация каучука УНТ приводит к улучшению комплекса показателей [3].

Мухтаров А.Р. и Мохнаткин А.М. исследовали изменение когезионной прочности при введении ОУНТ в протекторные резины [27], [28]. Результаты их исследований представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Характеристика смесей с использованием в качестве добавки ОУНТ

Показатель	№ смеси						
	1	2	3	4	5	6	7
Компонент, масс.ч.	100	90	90	90	70	70	70
НК STR-20	0	10	10	10	30	30	30
СКИ-3	0	2	3	4	2	3	4
Когезионная прочность, МПа	1,81	1,54	2,02	2,81	1,63	1,82	1,83

* MI-87, % (масс.): ОУНТ-9,8, ТУ N325 – 88,24, СКИ-3 – 1,96.

Также достаточно «привлекательным» способом повышения эксплуатационных характеристик СКИ-3 является замена графита на графен.

Испытания с включением графена в каучук показали, что параметры износостойкости улучшились, снизился коэффициент трения качения в 2 раза по сравнению с графитом [83]. В таблице 5 приведены достижения по модификации каучуков наноразмерным графитом.

Таблица 5 - Модификации каучуков наноразмерным графитом

Наполнитель, функционализация	Полимерная матрица	Достижения
Нанонаполнители типа малослойного графена (МСГ), характеризующиеся «малой» площадью поверхности ($<40 \text{ м}^2/\text{г}$) [68].	Каучуковые нанокомпозиты	Изотермы адсорбции показывают, что площади поверхности МСГ составляли $13,8 - 39,5 \text{ м}^2/\text{г}$ для слоев, уложенных друг на друга (45–48) в кристаллической области. Серия экспериментов показывает зависимость площади поверхности МСГ от улучшения механических свойств нанокомпозитов. В работе предполагается, что следует выбирать меньшую площадь поверхности, чтобы иметь меньшее рассеивание энергии и эффективную сеть наполнителя.

Продолжение таблицы 5

<p>Наноразмерный графит с большой площадью поверхности, функционализ 2-(2,5-диметил-1Н-пиррол-1-ил) пропан-1,3-дионом (серинолпиррол) (HSAG-SP). Реакция функционализации происходила по принципу домино путем простого смешивания HSAG и серинолпиррола и нагревания до 180 °С [85]</p>	<p>Каучуковые нанокомпозиты</p>	<p>Образцы, содержащие HSAG-SP, показали предельную дисперсию графитового наполнителя с более мелкими агрегатами и большим количеством стопок из нескольких слоев и изолированных слоев, что было выявлено с помощью просвечивающей электронной микроскопии. С HSAG-SP, были получены лучшее напряжение и удлинение при разрыве, а также более высокое сопротивление разрушению.</p>
<p>Применяются углеродсодержащие наполнители, включая нульмерную сажу (0D CB), одномерные углеродные нанотрубки (1D CNT), двумерный графен (2D GP) и их комбинации для изготовления гибких композиционных материалов, экранирующих электромагнитные помехи [94].</p>	<p>Синтетический изопреновый каучук</p>	<p>Разработаны высокоэффективные материалы для экранирования электромагнитных помех за счет комбинации наполнителей различных размеров. Композиты СКИ/УНТ обладают лучшими свойствами экранирования электромагнитных помех по сравнению с другими композитами, наполненными углеродными наночастицами.</p>
<p>Авторы демонстрируют процесс (диспергирование и самосборку) для приготовления полимерных нанокомпозитов с сегрегированными сетками графена. Самосборка и сегрегация диспергированного графена происходит за счет π-π-взаимодействия [63].</p>	<p>Изобутилен-изопреновый каучук</p>	<p>Благодаря наличию однородно распределенных графеновых сегрегированных сеток предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве для нанокомпозитов увеличиваются на ~410 и ~126%, соответственно, а электропроводность достигает ~100 См·м⁻¹ при содержании графена 3,76 об. %.</p>
<p>Исследованы нанопополнители для улучшения свойств каучуковых нанокомпозитов. Эксфолиированные нанопластины графена (xGnPs) использовались в качестве нанопополнителя, а в качестве традиционного наполнителя использовали графен марки N234 [98].</p>	<p>Синтетический изопреновый каучук</p>	<p>Нанокомпозиты, наполненные xGnPs, демонстрируют более высокие реологические и электрические свойства. Все наполненные нанокомпозиты показывают экспоненциальное увеличение механических и электрических свойств при загрузке наполнителя выше перколяционного порога.</p>

Продолжение таблицы 5

<p>Два разных двумерных (2D) материала - такие как графен, MoS₂ и WS₂ использовались в качестве наполнителей. Авторы использовали метод эксфолиации на основе растворителя, чтобы уменьшить размер тактоидов. N- метил-2-пирролидон был выбран в качестве растворителя для процесса [52].</p>	<p>Полиизопреновый каучук</p>	<p>Используя некоторые конструктивные особенности композита, авторы охарактеризовали улучшение электрических свойств композита в зависимости от содержания модификатора.</p>
<p>Чтобы улучшить межфазное взаимодействие между графеном (GP) и изопреновым каучуком (СКИ), авторы привили силановый связующий реагент (бис-[γ-(триэтоксисилил) пропил]-этрисульфид) на оксид графена (GO) [99].</p>	<p>Синтетический полиизопреновый каучук</p>	<p>Рамановское картирование показывает, что связанный каучук на модифицированном графене намного толще, чем на немодифицированном GP, что свидетельствует о сильном межфазном взаимодействии между модифицированным графеном и СКИ. Это предполагает более эффективную передачу нагрузки между модифицированным графеном и СКИ.</p>
<p>Описано получение гибридных материалов с многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), с привитым изопреном, полимеризованным <i>in situ</i> (ПИ, аналог натурального каучука). Успешная прививка была подтверждена FT-IR, ЯМР и ТГА измерениями [93].</p>	<p>Синтетический полиизопрен</p>	<p>Образцы МУНТ-g-ПИ демонстрируют гораздо лучшую диспергируемость в различных органических растворителях, чем исходные МУНТ. Измерение краевого угла смачивания водой показывает, что гидрофобность образцов МУНТ-g-ПИ уменьшается с увеличением длины цепи привитого ПИ.</p>

Один наполнитель или нанонаполнитель редко удовлетворяет всем многочисленным требованиям конкретного применения. Недавней стратегией создания подходящего профиля свойств является сочетание различных наполнителей в одной и той же каучуковой матрице.

Поскольку эта стратегия определена как «гибридизация композиционных материалов в макроскопическом масштабе», смесь различных наполнителей в одной матрице называется «гибридной».

В ряде работ показано синергетическое влияние таких углеродных нанонаполнителей на механические и электрические свойства получаемых нанокомпозитов на основе полимеров [7, 12].

В работе Agnelli S. и др. [49] использовали частицы наполнителя разной формы и длины, которые имеют углеродную основу: технический углерод (ТУ), углеродные нанотрубки (УНТ) и графит (nanoG). Матрица исследуемых композитов представляла собой синтетический СКИ-3 производства «Нижекамскнефтехим Экспорт», с вязкостью по Муни 70 единиц.

В данной работе измерялся низкоамплитудный динамический модуль сдвига полиизопренового каучука, наполненного углеродными нанотрубками или графитом, индивидуально или в сочетании с техническим углеродом. Обоснование результатов выявило интерактивное влияние аллотропов углерода на механическое усиление каучуковых нанокомпозитов. Площадь поверхности раздела наполнитель-матрица была идентифицирована как параметр, способный коррелировать значения модулей различных наполнителей путем сведения их к общей эталонной кривой.

1.4 1,4-транс-полибутадиен и 1,4-транс-полиизопрен как компоненты различных композиций

Авторами [44] было обнаружено, что полибутадиеновый каучук с высоким содержанием транс-звеньев, от 75 – 90 % (масс), имеет прочность равную натуральному каучуку и превосходную износостойкость.

Полученные результаты в ходе исследования использовались для создания изопренового каучука с повышенной износостойкостью путём компаундирования его с транс-полибутадиеном.

В патенте [37] разработан композит для шин, имеющий улучшенную износостойкость, содержащий смесь 25% изопренового каучука с 75% полибутадиенового каучука, а также сажи. Полибутадиеновый каучук

содержит 75-90% массовых 1,4-транс-звеньев и имеет средневесовую молекулярную массу M_w не менее 250000 и молекулярно-массовое распределение $1,2 \leq M_w/M_n \leq 1,9$. В данном изобретении каучук изопренового ряда может включать натуральный каучук, синтетический изопреновый каучук и изопреновый сополимерный каучук.

Было обнаружено, что полибутадиеновые каучуки с высоким содержанием транс-звеньев, обладают прочностью, равной прочности натурального каучука, отличной износостойкостью и хорошей обрабатываемостью, что показано в таблице 6.

Таблица 6 - Свойства композитов для производства шин, согласно патенту [37]

	1	2	3 Контрольный
Цис-каучук	20	20	100
Полибутадиеновый каучук с 1,4 транс-звеньями	80	80	Без транс-звеньев
Сажа	50	50	50
Прочность на разрыв, кг/см ²	238	264	228
Эластичность, %	441	450	491
Износостойкость, индекс	114	121	100
Устойчивость к неравномерному износу	4	3	3
Эффективность торможения на мокром дорожном покрытии, инд.	107	102	97

Как показано в примерах 1-2, когда композит содержит около 80% полибутадиенового каучука с 1,4-транс-звеньями, износостойкость значительно улучшается при сохранении высокой прочности на разрыв и технологичности, как видно из сравнения с примером 3. Прочность на разрыв также ниже в композите без полибутадиенового каучука с 1,4-транс-звеньями, поэтому у шин существует опасность возникновения повреждений, таких как выкрашивание, разрыв ребер и т.п.

В еще одном патенте материала для пневматической резиновой шины, имеющей резиновую боковину, в состав материала входит транс-1,4-полибутадиен и цис-1,4-полибутадиеновый каучук с целью замедления

усталостного растрескивания резины боковины из-за постоянного изгибания при движении под нагрузкой [35].

Композиция состоит из (1) 40 - 60 массовых частей транс-1,4-полибутадиенового каучука и, соответственно, (2) 60 - 40 частей природного и/или синтетического цис-1,4-полиизопренового каучука, цис-1,4-полибутадиенового каучука, стирол-бутадиен-сополимерного каучука. Типичные добавки технического углерода могут составлять от 30 до 50 частей.

В таблице 7 приведены механические свойства композитов для производства шин, согласно патенту [35].

Таблица 7 - Свойства композитов для производства шин, согласно патенту [35]

Состав	1	2	Контроль (без транс звеньев)
Цис-1,4 полибутадиен	40	40	100
Транс 1,4 полибутадиен	60	60	-
Техническая сажа	50	50	50
Антиоксидант	5,5	5,5	
Масла и добавки	21,8	21,8	21,8
Свойства			
Модуль при 300% удлинении (МПа)	4,9	5,5	6,0
Предел прочности при разрыве, МПа	15,0	15,3	14,2
Удлинение, %	745	683	623
Адгезия, Н/см	403	376	187
Сгибание-разгибание (23 °С), циклов	139000	136000	73000

Наблюдение за физическими свойствами композита демонстрирует улучшение прочности на разрыв и повышение сопротивления усталости при изгибе по сравнению с контрольным образцом.

Патент на изобретение [36] относится к получению композитов транс-1,4-полибутадиеновой смолы и синтетического цис-1,4-полиизопренового

каучука путем смешивания, композит может использоваться вместо натурального каучука для получения эластомерной композиции с существенно улучшенной прочностью. Может использоваться в готовых изделиях, таких как, например, шины.

Важно понимать, что некоторые формы транс-1,4-полибутадиена являются эластомерными по своей природе, а некоторые формы имеют, по крайней мере, одну точку плавления и, таким образом, больше похожи на термопластическую смолу в своем невулканизированном состоянии.

Полимеризат транс-1,4-полибутадиеновой смолы получают полимеризацией 1,3-бутадиена в присутствии кобальтового катализатора в растворе гексана. Полимеризат синтетического цис-1,4-полиизопренового каучука получают полимеризацией изопрена в присутствии титанового катализатора в гексановом растворителе.

Транс-1,4-полибутадиеновую смолу и полимеризаты цис-1,4-полиизопренового каучука смешивают друг с другом в различных соотношениях в смесителе при температуре от 20°C до 30°C.

В таблице 8 приведены механические свойства композитов для производства шин, согласно патенту [36].

Таблица 8 - Свойства композитов для производства шин, согласно патенту [47]

Состав	Контроль (без транс-звеньев)	1
Цис-1,4 полибутадиен	100	40
Транс 1,4 полибутадиен	-	60
Техническая сажа	50	50
Антиоксидант	5,5	5,5
Масла и добавки	21,8	21,8
Свойства		
Модуль при 120 % удлинении МПа	2,1	2,6

Продолжение таблицы 8

Антиоксидант	5,5	5,5
Масла и добавки	21,8	21,8
Свойства		
Модуль при 120 % удлинении МПа	2,1	2,6
Модуль при 300% удлинении, МПа	11,0	10,2
Предел прочности при разрыве, Мпа	17,4	17,4
Удлинение, %	745	623
Твердость по Шору, 23 °С	61	67
Твердость по Шору, 100 °С	57	63
Динамический модуль, Е, МПа, 60 °С	1,3	1,7
Истирание по DIN, потеря объема, см ³	102	77

Прочность эластомерной композиции 1 была улучшена по сравнению с контролем, о чем свидетельствуют более высокие значения модуля при 120% удлинении для значений прочности на разрыв.

Пример из таблицы 8 показывает, что эластомерная композиция 1 по сравнению с контролем продемонстрировала улучшение стойкости к истиранию по DIN, при этом меньшая потеря объема представляет собой более высокую стойкость к истиранию, что может предсказать улучшение (уменьшение) износа протектора шины, состоящего из таких композиций.

Результаты также показывают сравнимые значения модуля, которые позволяют прогнозировать подходящие характеристики управляемости и сопротивления качению для шины с протектором из такого состава(ов).

В патенте [34] базовая резиновая смесь для шин состоит из 50-95 % масс. синтетического цис-1,4-полиизопренового каучука и 5–50% масс. транс-1,4-полиизопренового каучука.

Авторы хотели увеличить вязкость невулканизированной базовой резиновой смеси, сохраняя при этом удовлетворительную эластичность отвержденной базовой резиновой смеси.

Использование транс-1,4-полиизопрена в составе протекторной основы уменьшало выпячивание резиновой основы во внешнем покрывающем протекторе шины во время операции отверждения. Транс-1,4-полиизопреновый полимер являлся армирующим пластиковым наполнителем перед вулканизацией и ограничивал поток резиновой основы протектора в каучук покрышки во время формования шины. Свойства композитов для производства шин, согласно патенту [34] приведены в таблице 9.

Таблица 9 - Свойства композитов для производства шин, согласно патенту [34]

Свойства	Контроль	Образец 1
Синтетический цис-1,4- полиизопрен	100	75
Транс-1,4-полиизопрен	-	25
Сажа	35	35
Модуль при 300% удлинении МПа	7,5	7,7
Отскок (%)	69	70
Адгезия к отслаиванию, Н	31	67
Твердость по Шору 23 °С	50	49

Таким образом, указанные свойства - отскок, модуль и твердость одинаковы, адгезия к отслаиванию выше у композитного образца 1, что делает транс-1,4-полиизопрен хорошим кандидатом для применения в качестве основы протектора.

Натуральный каучук и 1,4-транс-полиизопрен являются пространственными изомерами полиизопрена. Их строение доказано методом озонирования, рентгенографическими исследованиями [92].

1,4-транс-полиизопрен представляет собой термопластичный и вязкоупругий материал, чувствительный к температуре. В диапазоне комнатной температуры 1,4-транс-полиизопрен существует в жестком и твердом состоянии. 1,4-транс-полиизопрен становится хрупким при длительном воздействии света и воздуха из-за окисления. 1,4-транс-полиизопрен становится мягким при 60°C и плавится при 95°C–100°C с частичным разложением. Снижение температуры увеличивает прочность и

упругость и наоборот, особенно когда температура превышает 30°C [92]. Физические свойства - прочность на растяжение, жесткость, хрупкость зависят от органических и неорганических компонентов (оксид цинка и сульфаты металлов). Оксид цинка повышает хрупкость, снижает удлинение и предел прочности при растяжении [92].

Значения средних значений некоторых физических свойств 1,4-транс-полиизопрена приведены в таблице 10.

Таблица 10 - Физические свойства гуттаперчи [92]

Физические свойства	Средние значения
Предел текучести	6,9-8,9 Мпа
Предел прочности	11,7-20,6 Мпа
Модуль упругости	107-193 Мпа
Гибкость	0,008–0,014 Н/м
Удлинение (%)	170-500

1,4-транс-полиизопрен имеет ценное сочетание твердости и жесткости с повышенной упругостью, это позволяет его использовать в различных областях: для производства резины, в том числе когда вулканизации подвергают отформованные изделия, для изоляции подводных и подземных кабелей, производства ремней, транспортных лент, в качестве адгезивной прослойки для тепло-, вибро- и звукоизолирующих материалов, в химическом машиностроении (в частности, футеровка аппаратуры), для изготовления спортивного инвентаря и изделий спецназначения (шлемы, противоударные жилеты и т.п.), в качестве добавок в сырые резиновые смеси при производстве шин (особенно для большегрузных автомобилей) и т.п. [38].

В работе Wu et al. [97] исследуется трибологическое поведение шин, которое напрямую влияет на срок их службы. Чтобы улучшить прочность резиновых материалов для шин, 1,4-транс-полиизопрен вводится в смесь с

каучуком изопренового ряда (натуральным или синтетическим) для получения армированного композита.

Для прогнозирования и анализа механических, адсорбционных и фрикционных свойств были проведены симуляции с составами 1,4-транс-полиизопрен / каучук изопренового ряда с различным соотношением.

Наиболее очевидное улучшение механических характеристик происходит, когда содержание 1,4-транс-полиизопрена составляет 20 и 30%; композит 30/70 1,4-транс-полиизопрен/каучук изопренового ряда лучше всего влияет на снижение статической межфазной адсорбции, в основном формируемой ван-дер-ваальсовым взаимодействием; композит 30/70 1,4-транс-полиизопрен /NR имеет самый высокий коэффициент трения и относительно низкую склонность к деформациям при трении.

Содержание 1,4-транс-полиизопрена не должно превышать 40% для оптимального армированного композита. Сочетая множество характеристик, соотношение 30/70 с самым высоким коэффициентом трения и относительно высокой прочностью считается наиболее подходящим соотношением для авиационных шин [97]. Модуль Юнга композитов 1,4-транс-полиизопрен/каучук изопренового ряда показан на рисунке (Рисунок 19).

Из рисунка 19 можно сделать вывод, что 1,4-транс-полиизопрен может значительно улучшить жесткость композитного материала. Рассчитанный модуль Юнга композитов 30/70 и 40/60 1,4-транс-полиизопрен /NR имеют значение 3,90 ГПа и 3,60 ГПа, что на 33,11% и 22,87% выше, чем у NR - 2,93 ГПа соответственно [97].

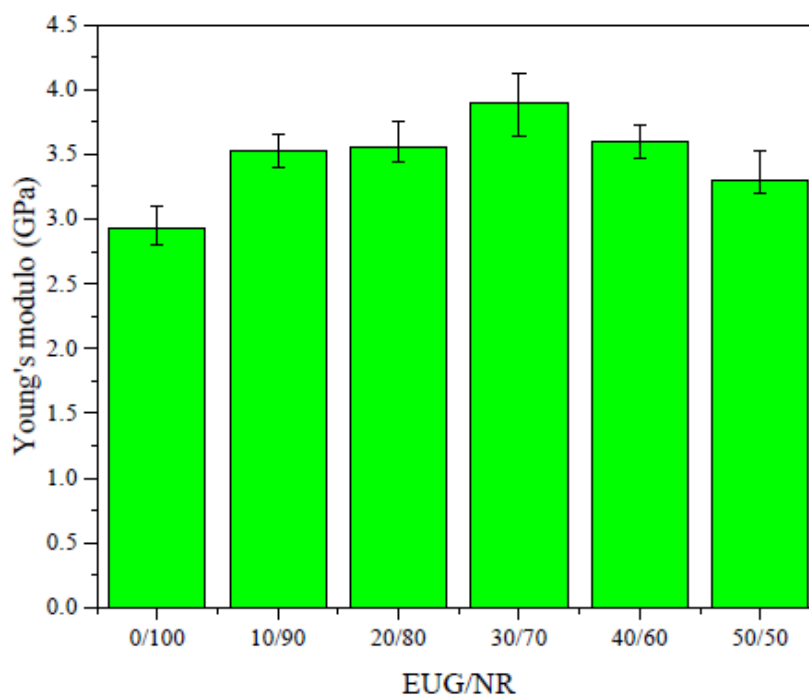


Рисунок 19 - Зависимость механических свойств – модуля Юнга от состава композитов 1,4-транс-полиизопрен / каучук изопренового ряда

Из анализа механических свойств 1,4-транс-полиизопрен/ каучук изопренового ряда композитов, можно сделать вывод, что 1,4-транс-полиизопрен помогает улучшить общие механические свойства композиционного материала, которые позволяют композитам больше сопротивляться деформации и повреждениям.

В процессе трения меньшая деформация снижает повреждения материала под давлением и в условиях истирания. Для резины деформации сдвига и растяжения являются основными формами деформации в процессе трения. По результатам расчета механических свойств, композиты 1,4-транс-полиизопрен /NR с соотношениями 30/70 и 40/60 имеют хорошие фрикционные характеристики.

В работе была выявлена модель адсорбционной конфигурации композита 30/70 1,4-транс-полиизопрен/IR. Начальная и конечная конфигурации двухслойной модели показаны на Рисунок рисунке 20, соответственно.

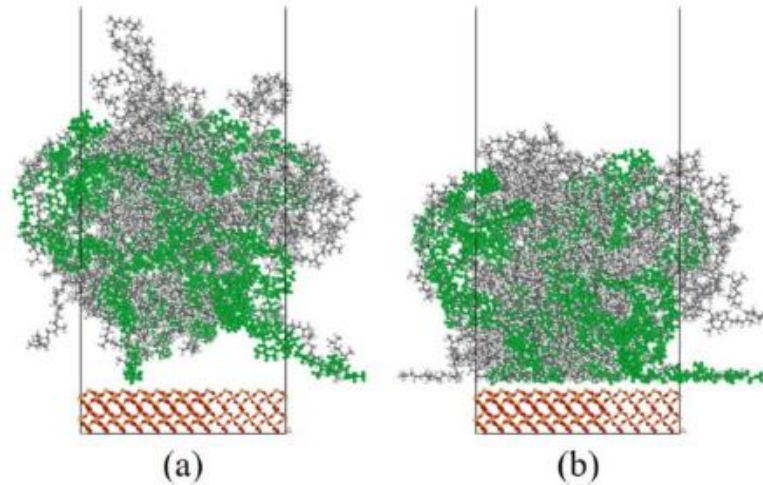


Рисунок 20 - Адсорбционные конфигурации композита 30/70 1,4-транс-полиизопрен/NR: (а) Исходная конфигурация, (б) равновесная конфигурация. Цепи 1,4-транс-полиизопрена и NR показаны зеленым и серым цветом

Показано, что у композитов с более высокой энергией межфазного взаимодействия значительно больше атомов находится в контактной области. Больше атомов в области трения может вызвать более интенсивный процесс трения. Следовательно, меньшая энергия взаимодействия может эффективно снизить риск разрушения композитов, вызванного сдвиговой деформацией [97].

По результатам расчетов можно сделать вывод, что правильное добавление 1,4-транс-полиизопрена может уменьшить энергию межфазного взаимодействия и количество атомов на поверхности трения. По сравнению с IR энергия межфазного взаимодействия 30/70 композита 1,4-транс-полиизопрен /IR снизилась на 41,75%.

Таким образом, прогнозируется, что композит 30/70 1,4-транс-полиизопрен/каучук изопренового ряда будет иметь наилучшие трибологические свойства с точки зрения межфазного взаимодействия.

В качестве незаменимого показателя для оценки трибологических свойств материалов авторами рассчитываются коэффициенты трения. С увеличением числа 1,4-транс-полиизопрена коэффициенты трения

композитов изменяются немонотонно. Это также доказывает необходимость выбора соответствующего содержания 1,4-транс-полиизопрена для улучшения характеристик трения композитов. Коэффициенты трения составов достигают минимума 1,05 и максимума 1,34, когда 1,4-транс-полиизопрен составляет 10% и 30% соответственно.

При использовании в качестве авиационных шин для обеспечения большего тормозного усилия, должно быть установлено соотношение 30/70 с более высоким коэффициентом трения [97].

Заключение по первой главе:

В заключение можно с уверенностью сказать, что использование в качестве модифицирующих добавок соединений, содержащих гидроксильную, карбоксильную, аминную, сложноэфирную группы, а также компаундирование на основе УНТ, графенов позволяют улучшить механические, реологические и электрические свойства композитов на основе СКИ-3. Повышается предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве, когезионная прочность, снижается коэффициент трения и увеличивается износостойкость, при добавках графена повышается электропроводность, при загрузке наполнителя выше перколяционного порога. Улучшение свойств объясняется сильным межфазным взаимодействием между модифицированным наноапполнителем и СКИ.

На основе изученных модифицирующих добавок принято решение использовать в данной работе модификатор транс-1,4-полиизопрен к каучуку марки СКИ-3 в соотношении 20:80 и менее.

Глава 2 Практическая часть

2.1 Характеристика используемого сырья

2.1.1 Каучук марки СКИ-3

Молекулярная цепь СКИ-3 состоит из 1,4-цис-полиизопрена до 94-97%, 1,4-транс-полиизопрена 2-4 % и около 1-2 % изопреновых звеньев в положении 1,2 и 3,4. СКИ-3 получают полимеризацией 2-метилбутадиена-1,3 с использованием катализатора Циглера-Натта (комплексный катализатор на основе соединений титана и алюминия) в инертной среде растворителя (изопентан). Далее полимеризат проходит такие стадии, как: дезактивация каталитического комплекса и стабилизация полимеризата антиоксидантами; дегазация; выделение, сушка; брикетирование каучука.

Технические характеристики каучука марки СКИ-3 представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Технические характеристики каучука марки СКИ-3

Номер Стандарта	Показатели качества	Норма (по ГОСТу)
ГОСТ 14925-79	Вязкость по Муни	72-84
	Пластичность	0,3-0,35
	Эластичность восстановления после определения пластичности, мм	1,8
	Условная прочность при растяжении, МПа не менее	
	а) при 23 С	30,4
	б) при 100 С	21,6
	Массовая доля золы, %	0,5
	Потеря массы при сушке, % не более	1,2
	Массовая доля стеариновой кислоты	0,5-1,5

2.1.2 Изопентан – растворитель

Технические характеристики изопентан-растворителя представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Технические характеристики изопентан-растворителя

	Внешний вид	Бесцветная, прозрачная жидкость
	Изопентан-растворитель	Углеводородный состав
	а) массовая доля суммы углеводородов С2-С4, %	2
	б) массовая доля изопентана, %	96,5
	в) массовая доля нормального пентана, %	2
	г) массовая доля «тяжёлого остатка» (углеводородов С6 и выше)	Отсутствие
	Массовая доля циклопентадиена, %	0,0001
	Массовая доля ацетиленовых углеводородов, %	0,00025
	Массовая доля азотсодержащих соединений, %	0,0002
	Массовая доля серосодержащих соединений, %	0,001
	Массовая доля карбонильных соединений, %	0,003
	Бромное число для производства полиизопрена, %	0,2
	М.д. влаги, %	0,001

2.1.3 Транс-1,4-полиизопрен

Транс-1,4- полиизопрен (синтетическая гуттаперча) - это кристаллический низкотемпературный термопластик, содержание транс-звеньев в котором достигает 80-99%. Молекулярная масса достигает обычно высоких значений, 600 000 и выше. Для ТПИ характерна высокая озоностойкость, устойчивость к действию кислот, щелочей, жиров и масел, чрезвычайно малое водопоглощение [24]. Этот уникальный низкотемпературный термопластик имеет способность размягчаться и при нагревании переходить в пластическое состояние, а при дальнейшем охлаждении жестко сохранять свою заданную форму.

Вулканизаты на основе ТПИ обладают высокими механическими свойствами, в том числе стойкостью к повторяющимся деформациям, истиранию, а именно низким сопротивлением качению, высокими параметрами торможения при влажности.

Опытный выпуск транс-1,4-полиизопрена был осуществлен в ООО «Тольяттикаучук» в 2007 г. Процесс полимеризации изопрена проводили при температуре 30-40°C, концентрации изопрена в используемой заводской шихте 1,5 моль/л, концентрации титана в интервале $1,5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соотношении Al/Ti, равном 10-30 моль/моль. Во всех случаях полученный полимер представлял собой порошок белого цвета с большей или меньшей степенью агрегирования частиц в зависимости от условий опытов. Углеводороды, входящие в состав шихты (i-C₅H₈, i-C₅H₁₂, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, α-i-C₄H₈, n-C₅H₁₂, γi-C₅H₁₀, n-C₆H₁₄), не оказывали влияние на активность титан-магниевого, нанесенного катализатора (ТМНК) и микроструктуру полиизопрена.

2.2 Методики проведения эксперимента

В данном исследовании используется две методики проведения эксперимента.

Первая заключается во введении модификатора транс-1,4-полиизопрена в растворенный каучук марки СКИ-3 в соотношении 1:5, где в качестве растворителя используется изопентан.

Вторая методика заключается во введении в резиновую смесь на основе каучука марки СКИ-3 модификатора транс-1,4-полиизопрена в соотношении 80:20 и 90:10.

2.2.1 Проведение модификации каучука

Модификацию каучука марки СКИ-3 осуществляли в стеклянном реакторе, оборудованном перемешивающим устройством и охлаждающей

баней. В качестве модификатора был использован транс-1,4-полиизопрен производства ООО «Тольяттикаучук» в период опытного выпуска.

Каучук растворяли в растворителе – изопентане. В полученный раствор при перемешивании вводили транс-1,4-полиизопрен в соотношении 1:5 к массе СКИ-3. После введения транс-1,4-полиизопрена смесь перемешивали до полного распределения модификатора.

Выделение модифицированного транс-1,4-полиизопреном каучука из раствора в изопентане производили методом водной дегазации. Для этого полученную смесь небольшими порциями выливали в ёмкость, предварительно заполненную водой, нагретой до 100°C. Выделенный полимер сушили при температуре 60°C.

2.2.2 Приготовление резиновых смесей и их вулканизация

Приготовление резиновых смесей, а также процесс листования и кондиционирования проводили в соответствии с ГОСТ Р 54548-2011.

Полученные резиновые смеси разрезали на пластины, соответствующие размеру ячейки пресс-формы. Пластины помещали в нагретые в прессе до температуры 135°C в течение 20 минут вулканизационные пресс-формы. Резиновые смеси вулканизовали при температуре 135°C в течение 40 минут [11].

2.2.3 Оценка эксплуатационных свойств образцов вулканизатов на RPA-2000

Оценку эксплуатационных свойств образцов вулканизатов проводили на анализаторе перерабатываемости резин RPA-2000 [60]. Величину гистерезисных потерь оценивали по тангенсу угла механических потерь (отношение эластического и пластического модулей сдвига материала) при деформации сдвига 10 %, в режиме изменения деформаций. Величину сопротивления качения оценивали по тангенсу угла механических потерь при деформации сдвига 5 %, в режиме изменения температур. Распределение технического углерода в резиновой смеси (эффект Пейна) оценивали по разности эластических модулей сдвига G' (отношения эластической

составляющей крутящего момента к деформации сдвига) при деформации 2 % и 50 % и температуре 100°C.

2.2.4 Определение коэффициента трения качения

Для определения коэффициента трения качения был использован метод наклонного маятника.

Эксперимент проводили с помощью установленной наклонной плоскости и шарика, который подвешивали на нить. На наклонную плоскость располагали пластины образцов под различным углом наклона, а именно 60°C, 45°C, 30°C.

Шарик выводили из равновесия и отпускали, при этом он начинал совершать колебания. Эти колебания постепенно затухали из-за возникающей силы трения [19]. За время уменьшения амплитуды вели подсчет совершенных колебаний и повторяли количество измерений десять раз.

2.2.5 Определение интенсивности истирания

Сопротивление вулканизатов истиранию при качении с проскальзыванием оценивали в соответствии с ГОСТ 12251-77 [9] при использовании абразивной ленты монокорунд 150, частоте вращения образца 350 об/мин и температуре 23°C в течение 180 с. Испытуемую резину в форме полоски шириной 10 мм и толщиной 2 мм наклеивали на образцы из контрольной резины. Интенсивность истирания определяли по убыли объема образца за время испытания, за результат испытания принимали среднее арифметическое значение показателей трёх образцов.

2.3 Результаты и их обсуждение

Результаты оценки эксплуатационных свойств модифицированного каучука транс-1,4-полиизопреном и контрольных образцов представлены в таблице 13.

Таблица 13 - результаты оценки эксплуатационных свойств модифицированного транс-1,4-полиизопреном каучука СКИ-3 в сравнении с контрольным образцом

Образец	Оценка эксплуатационных свойств (гистерезисных потерь) RPA2000; tgδ 10%	Оценка эксплуатационных свойств (сопротивление качению) RPA2000; tgδ 60 °C	Оценка качества распределение тех. углерода в резиновой смеси Эффект Пейна (G'2%- G'50%), кПа
Контрольный образец СКИ-3	0,139	0,134	68
СКИ-3, модифицированный транс-1,4-полиизопреном	0,179	0,144	96

Согласно результатам, представленным в таблице 13, сделаны выводы:

– каучук СКИ-3, модифицированный транс-1,4-полиизопреном, имеет большие гистерезисные потери в отличие от контрольного образца 3221-0767, так как значение tgδ 10% каучука СКИ-3, модифицированного транс-1,4-полиизопреном выше, что показано на рисунке 21.

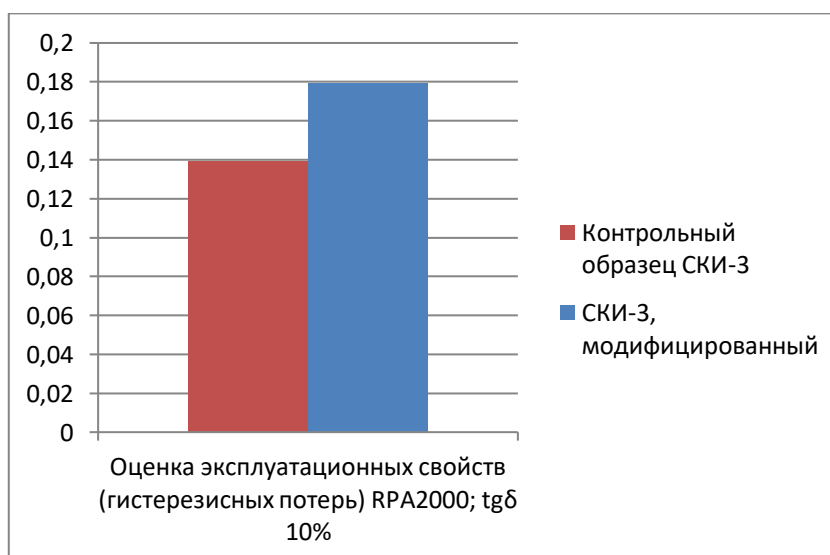


Рисунок 21 - результаты оценки эксплуатационных свойств (гистерезисных потерь) модифицированного транс-1,4-полиизопреном каучука СКИ-3 в сравнении с контрольным образцом

– сопротивление качению в шине всех образцов имеют близкие значения и расположены на одном уровне, что показано на рисунке 22.

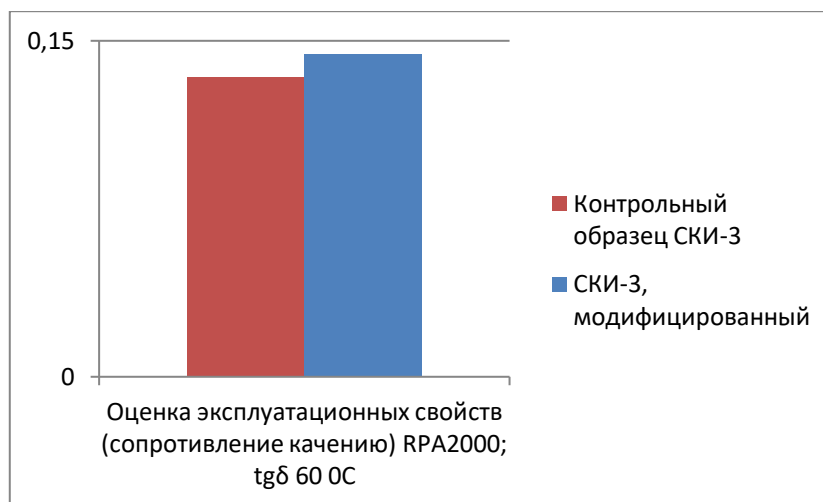


Рисунок 22 - результаты оценки эксплуатационных свойств (сопротивление качению) модифицированного транс-1,4-полиизопреном каучука СКИ-3 в сравнении с контрольным образцом

– распределение технического углерода в контрольном образце 3221-0767 лучше, так как согласно эффекту Пейна $G'2\%$ - $G'50\%$ меньше, чем в образце модифицированного каучука СКИ-3 транс-1,4-полиизопреном, что говорит о лучшем диспергировании наполнителя, что показано на рисунке 23.

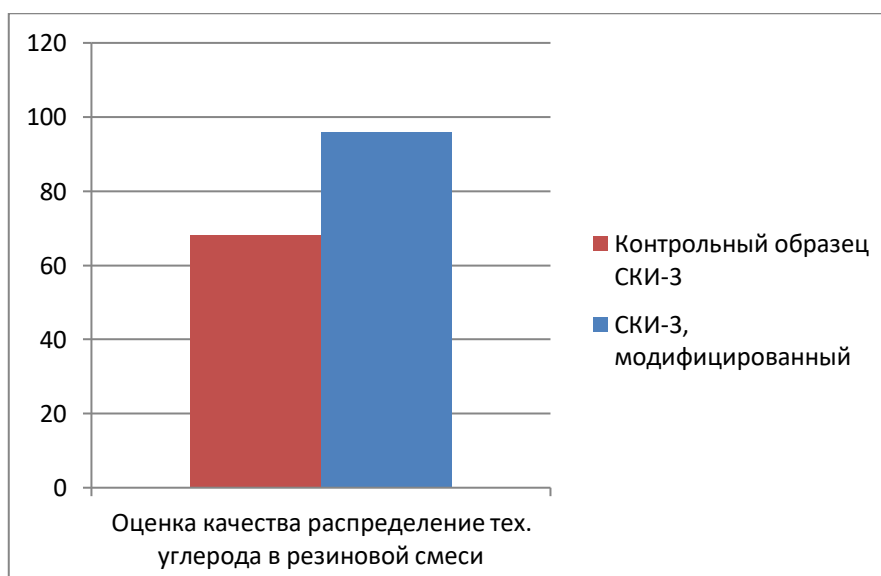


Рисунок 23 - результаты оценки качества (распределение технического углерода в резиновой смеси) модифицированного транс-1,4-полиизопреном каучука СКИ-3 в сравнении с контрольным образцом

Величину сопротивления качению вулканизатов оценивали по значению коэффициента трения качения шарика по резиновой пластине методом наклонного маятника [17].

В таблице 14 приведены результаты определения коэффициента трения качения для контрольного образца и каучука, модифицированного транс-1,4-полиизопреном, при различных углах наклона маятника.

Таблица 14 – колебания маятника для пластин модифицированного каучука СКИ-3 транс-1,4-полиизопреном и контрольного образцов

СКИ-3, модифицированный транс-1,4-полиизопреном				Контрольный образец СКИ-3		
№ исп	Угол наклона маятника					
	60°С	45°С	30°С	60°С	45°С	30°С
	Число колебаний					
1	9	6	4	10	4	4
2	10	7	4	7	3	4
3	8	6	3	9	4	3
4	10	5	4	8	4	3
5	10	6	3	11	4	3
6	11	4	3	10	5	4
7	9	5	5	10	7	3
8	10	5	3	8	6	4
9	8	5	3	8	4	3
10	10	4	3	11	5	3
Ср. знач.	9,5±0,008	5,3±0,018	3,5±0,016	9,2±0,013	4,6 ±0,033	3,4±0,012

Среднее значение коэффициента трения качения определили по формуле:

$$\mu_k = \pi \cdot R \cdot \operatorname{tg} \beta \cdot \frac{(\alpha_0 - \alpha_1)}{180n} \quad (1)$$

где n – полный период колебаний;

$\alpha_0 - \alpha_1$ – изменение амплитуды колебания маятника;

R – радиус шарика;

$tg\beta$ – угол наклона маятника к вертикали;

π - математическая постоянная, равная отношению длины окружности к её диаметру.

На основе полученных данных были вычислены значения коэффициента трения качения μ_k и среднеквадратичной погрешности S .

Контрольный образец:

$$\langle \mu_{k60} \rangle = \sqrt{3} \cdot 17 \cdot \frac{6 \cdot 3,14/180}{4 \cdot 9,2} = 0,07253$$

$$S_{\langle N60 \rangle} = \pm 0,013$$

$$\langle \mu_{k45} \rangle = 1 \cdot 17 \cdot \frac{6 \cdot 3,14/180}{4 \cdot 4,6} = 0,0967$$

$$S_{\langle N45 \rangle} = \pm 0,033$$

$$\langle \mu_{k30} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot 17 \cdot \frac{6 \cdot 3,14/180}{4 \cdot 3,4} = 0,06542$$

$$S_{\langle N30 \rangle} = \pm 0,012$$

Модифицированный транс-1,4-полиизопреном каучук СКИ-3:

$$\langle \mu_{k60} \rangle = \sqrt{3} \cdot 17 \cdot \frac{6 \cdot 3,14/180}{4 \cdot 9,5} = 0,0702$$

$$S_{\langle N60 \rangle} = \pm 0,008$$

$$\langle \mu_{k45} \rangle = 1 \cdot 17 \cdot \frac{6 \cdot 3,14/180}{4 \cdot 5,3} = 0,0839$$

$$S_{\langle N45 \rangle} = \pm 0,018$$

$$\langle \mu_{k30} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot 17 \cdot \frac{6 \cdot 3,14/180}{4 \cdot 3,5} = 0,0635$$

$$S_{\langle N30 \rangle} = \pm 0,016$$

На основе выполненных расчетов результаты сведем в общую таблицу 15, а также отразим на рисунках 24,25,26.

Таблица 15 – колебания маятника для пластин образцов модифицированного каучука транс-1,4-полиизопреном и контрольного образца каучука СКИ-3 при различных углах наклона маятника

Образец	Коэффициент трения качения при различных углах наклона		
	60°С	45°С	30°С
Контрольный образец	$0,07253 \pm 0,013$	$0,0967 \pm 0,033$	$0,06542 \pm 0,012$
Модифицированный каучук транс-1,4-полиизопреном	$0,0702 \pm 0,008$	$0,0839 \pm 0,018$	$0,0635 \pm 0,016$

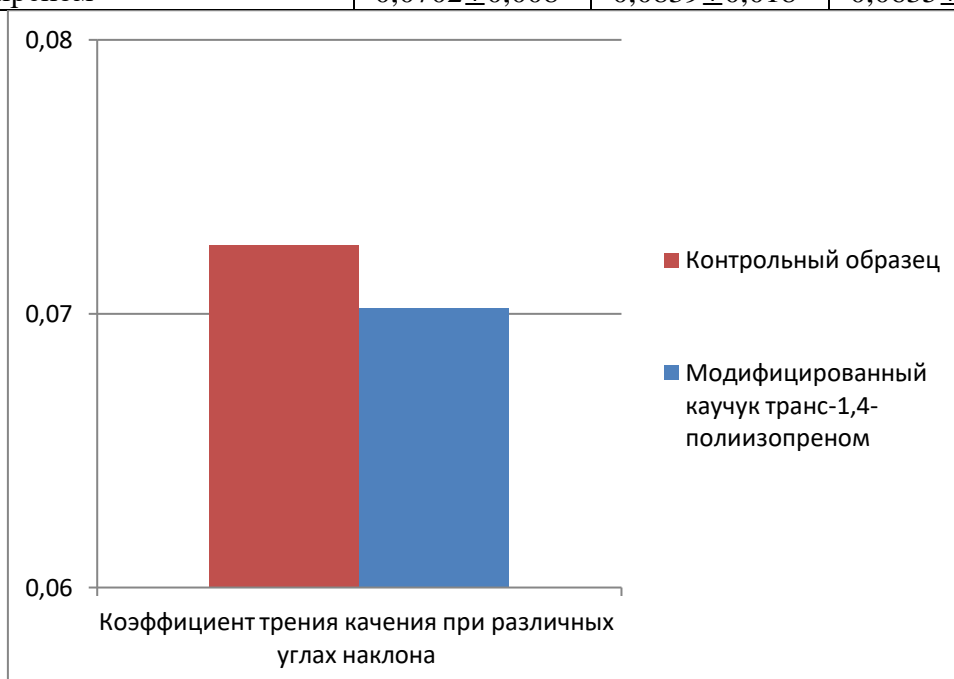


Рисунок 24 - результаты коэффициента трения качения при угле наклона 60°С модифицированного транс-1,4-полиизопреном каучука СКИ-3 в сравнении с контрольным образцом

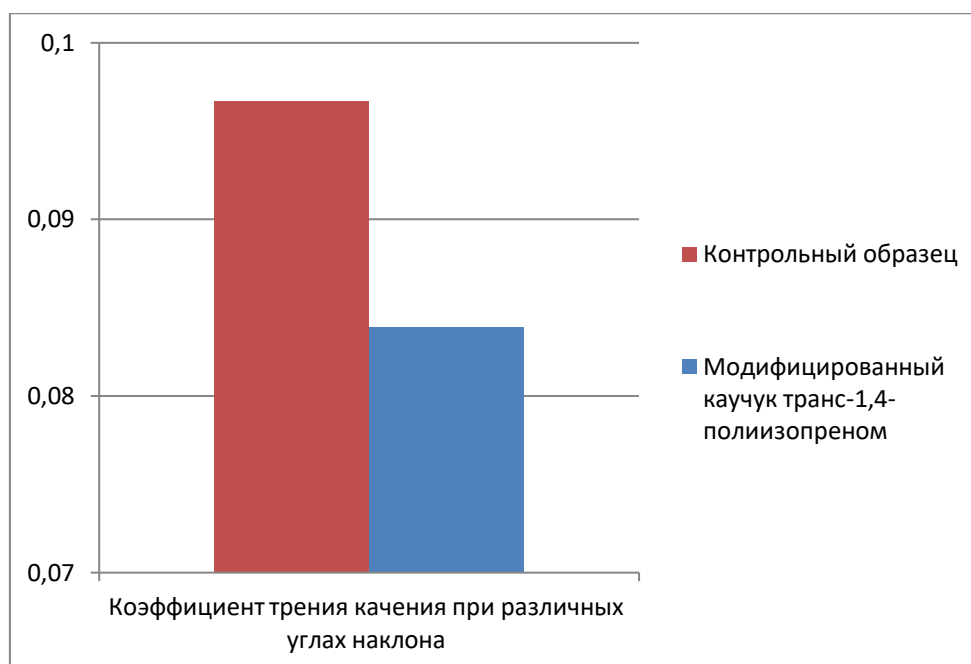


Рисунок 25 - результаты коэффициента трения качения при угле наклона 45°C модифицированного транс-1,4-полиизопреном каучука СКИ-3 в сравнении с контрольным образцом

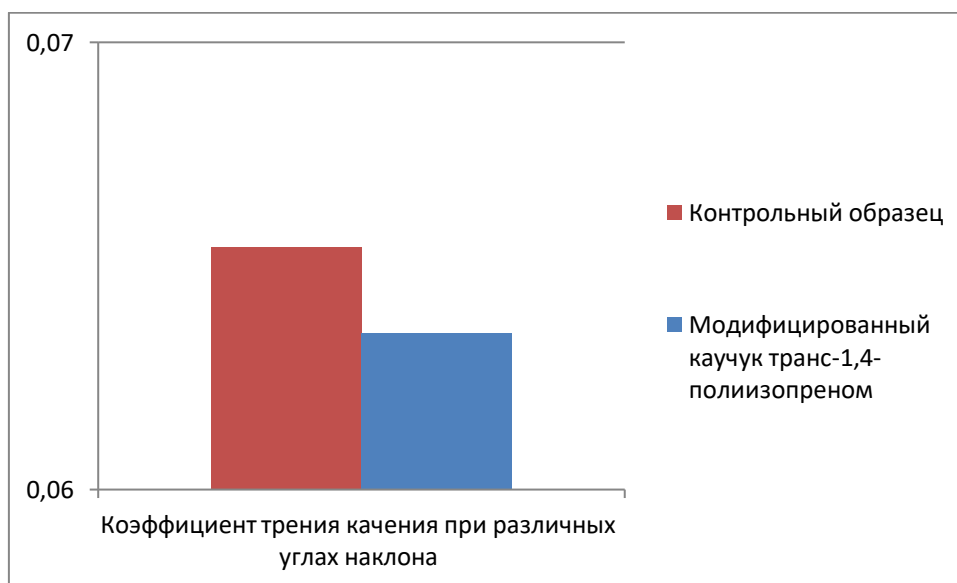


Рисунок 26 - результаты коэффициента трения качения при угле наклона 30°C модифицированного транс-1,4-полиизопреном каучука СКИ-3 в сравнении с контрольным образцом

По результатам таблиц 13 и 15 видно, что оценка потерь на качение вулканизатов каучука СКИ-3, модифицированного транс-1,4-полиизопреном при их соотношении 80:20, в сравнении с контрольным образцом приводит к

неоднозначным результатам. С одной стороны, тангенс угла механических потерь (отношение эластического и пластического модулей сдвига материала) при деформации сдвига 10 % меньше у контрольного образца. С другой стороны, значение коэффициента трения качения меньше у вулканизата модифицированного каучука. Следует отметить, что модифицированный транс-1,4-полиизопреном каучук СКИ-3 имеет большие гистерезисные потери, распределение технического углерода в данном образце хуже по сравнению с контрольным образцом.

В дальнейшем было исследовано влияние снижения дозировки транс-1,4-полиизопрена, вводимого в состав резиновых смесей на основе каучука СКИ-3, на эксплуатационные характеристики вулканизатов.

Для изготовления резиновых смесей на основе базового и модифицированных каучуков использовали рецепт согласно ГОСТ Р 54548-2011. Составы смесей приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Составы резиновых смесей на основе СКИ-3 и транс-1,4-полиизопрена

Наименование ингредиента	Массовая часть		
	Контрольный образец	Опытный образец 1	Опытный образец 2
Каучук СКИ-3	100,0	90,0	80,0
транс-1,4-Полиизопрен	-	10,0	20,0
Белила цинковые	5,0	5,0	5,0
Кислота стеариновая	2,0	2,0	2,0
Сера	2,25	2,25	2,25
TBBS	0,7	0,7	0,7
Технический углерод из нефтяного сырья	35,0	35,0	35,0

В таблице 17 представлены результаты оценки эксплуатационных свойств модифицированного транс-1,4-полиизопреном и контрольного образцов на анализаторе перерабатываемости резин RPA-2000, также показаны на рисунках 27,28,29.

Таблица 17 – Результаты оценки эксплуатационных свойств полученных и контрольного образцов

Образец	Оценка эксплуатационных свойств вулканизатов		Оценка качества распределения ТУ в резиновой смеси
	Гистерезисные потери (tgδ 10 %, RPA2000)	Сопротивление качению (tgδ 60 °С, RPA 2000)	Эффект Пейна, кПа (G'2 % – G'50 %, RPA2000)
Контрольный образец	0,125	0,124	67
Опытный образец 1	0,126	0,132	109
Опытный образец 2	0,147	0,127	103

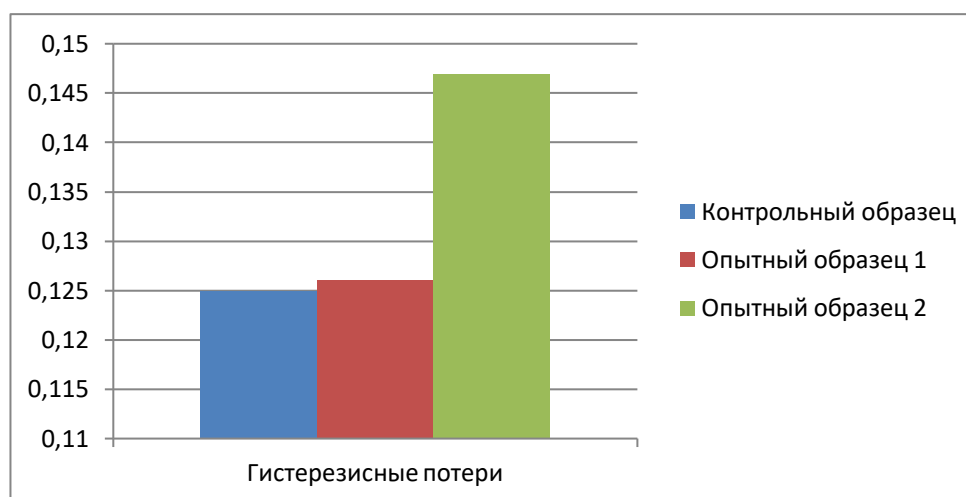


Рисунок 27 - результаты оценки эксплуатационных свойств (гистерезисные потери) различных образцов

В таблице можно видеть, как изменились свойства образцов с добавлением в состав резиновой смеси транс-1,4-полиизопрена. Значения гистерезисных потерь контрольного образца и образца 1 находятся на одном уровне, образец 2 имеет большие гистерезисные потери.

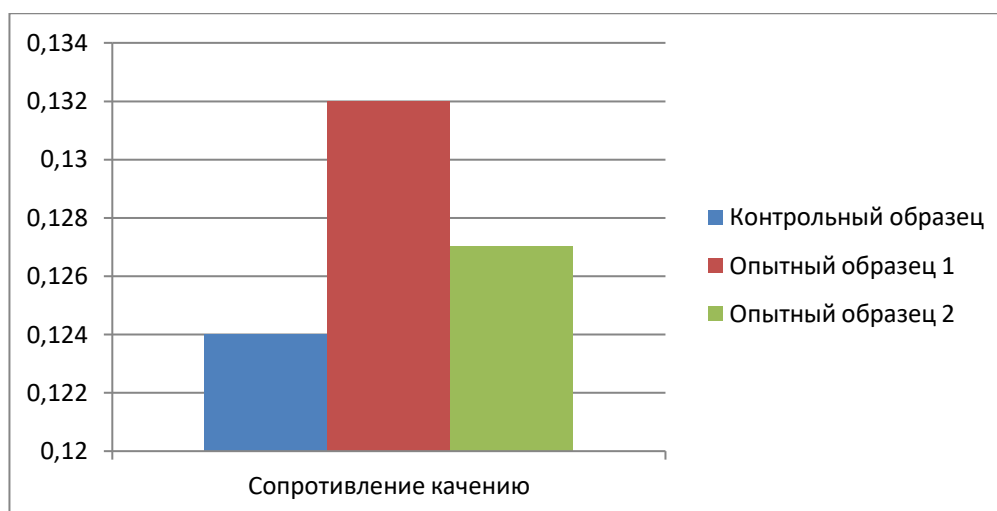


Рисунок 28 - результаты оценки эксплуатационных свойств (сопротивление качению) различных образцов

Величина сопротивления качению для всех образцов имеет близкие значения.

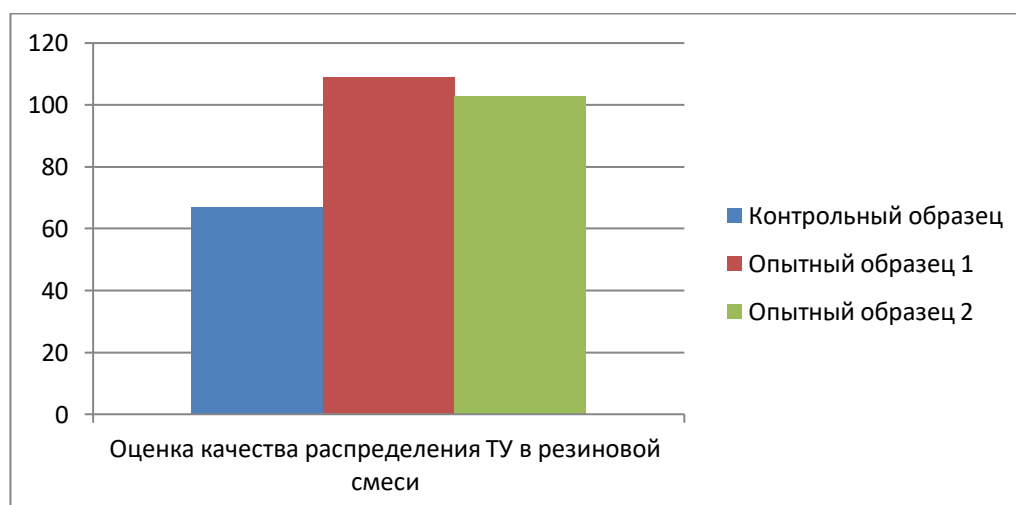


Рисунок 29 - результаты оценки качества (распределение технического углерода в резиновой смеси) различных образцов

Распределение технического углерода в резиновой смеси для образцов 1 и 2 находится на одном уровне, в контрольном образце распределение технического углерода лучше.

Таким образом, при увеличении содержания транс-1,4-полиизопрена в резиновой смеси значительно повысились потери энергии на внутреннее

трение, наблюдается ухудшение диспергирования технического углерода – распределения наполнителя.

Величину сопротивления качению вулканизатов также оценивали значением коэффициента трения качения шарика по резиновой пластине методом наклонного маятника [17].

В таблице 18 приведены результаты трения качения исследуемых образцов при угле наклона маятника 45°.

Таблица 18 – Колебания маятника для исследуемых образцов при 45°С наклона маятника

Число колебаний маятника при 45°С			
№ исп.	Контрольный образец	Образец 1	Образец 2
1	6	6	5
2	6	5	7
3	4	6	3
4	7	4	5
5	6	5	4
6	7	4	5
7	4	5	5
8	6	4	7
9	3	6	5
10	7	4	5
Ср.знач.	5,6±0,027	4,9±0,020	5,1±0,027

На основе полученных данных были вычислены трения качения μ_k и среднеквадратичная погрешность S.

Контрольный образец:

$$\langle \mu_{k45} \rangle = 1 \cdot 17 \cdot \frac{6 \cdot 3,14/180}{4 \cdot 5,6} = 0,0794$$

$$S_{\langle N_{45} \rangle} = \pm 0,027$$

Образец 1:

$$\langle \mu_{k45} \rangle = 1 \cdot 17 \cdot \frac{6 \cdot 3,14/180}{4 \cdot 4,9} = 0,091$$

$$S_{\langle N45 \rangle} = \pm 0,020$$

Образец 2:

$$\langle \mu_{k45} \rangle = 1 \cdot 17 \cdot \frac{6 \cdot 3,14/180}{4 \cdot 4,9} = 0,087$$

$$S_{\langle N45 \rangle} = \pm 0,027$$

Результаты оценки сопротивления вулканизатов истиранию представлены в таблице 19. Интенсивность истирания определяли по формуле 2:

$$J = \frac{(m_1 - m_2)}{\rho_{\text{рез}} t} \quad (2)$$

где m_1, m_2 – массы образцов до и после истирания;

$\rho_{\text{рез}}$ – плотность резины;

t – время проведения истирания

Таблица 19 – Результаты определения интенсивности истирания образцов вулканизатов каучука марки СКИ-3, модифицированного транс-1,4-полиизопреном, в сравнении с контрольным образцом.

Показатель	Контрольный образец	Образец 1	Образец 2
Испытание №1			
Масса образца до истирания, г	5,35	5,19	5,02
Масса образца после истирания, г	5,32	5,17	5,02
Интенсивность истирания $J \cdot 10^{-10}, \text{ м}^3/\text{с}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$	$0,74 \cdot 10^{-10}$	0
Испытание №2			
Масса образца до истирания, г	5,32	5,17	5,02
Масса образца после истирания, г	5,29	5,16	5,02

Истирания, г			
Интенсивность истирания $J \cdot 10^{-10}, \text{ м}^3/\text{с}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$	$0,37 \cdot 10^{-10}$	980
Испытание №3			
Масса образца до истириания, г	5,30	5,2	5,02
Масса образца после истириания, г	5,29	5,2	5,02
Интенсивность истирания $J \cdot 10^{-10}, \text{ м}^3/\text{с}$	$0,37 \cdot 10^{-10}$	0	0

Результаты исследования суммированы в таблице 20, а также показаны на рисунках 30,31.

Таблица 20 – Значения коэффициента трения качения и степени истирания для различных образцов вулканизатов

Образец	Коэффициент трения качения μ , мм	Интенсивность истирания $J \cdot 10^{-10}, \text{ м}^3/\text{с}$
Контрольный образец	$0,0794 \pm 0,027$	$0,86 \pm 0,43$
Опытный образец 1	$0,091 \pm 0,020$	$0,37 \pm 0,19$
Опытный образец 2	$0,087 \pm 0,027$	0

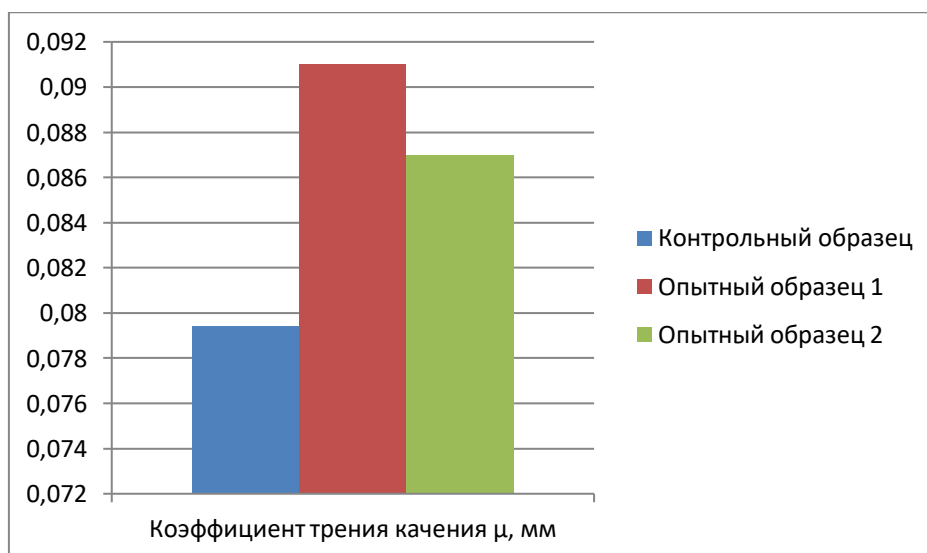


Рисунок 30 - результаты коэффициента трения качения при различных образцах

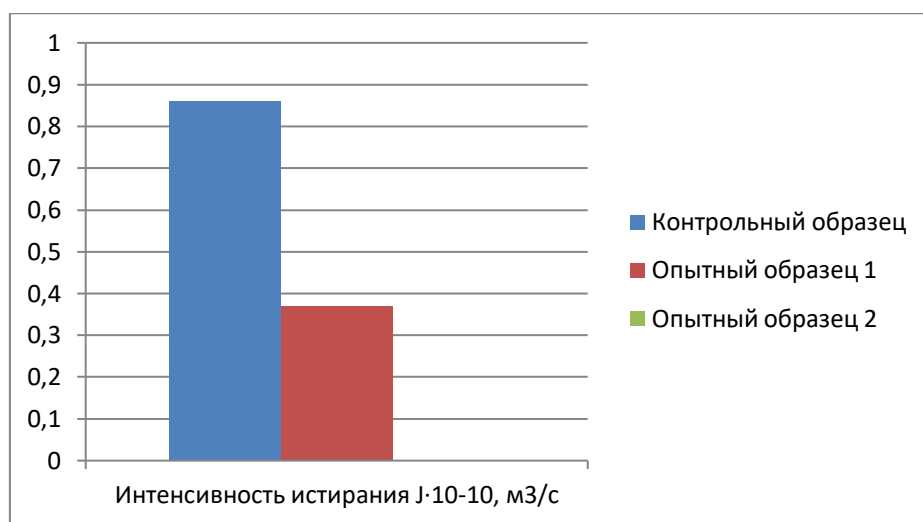


Рисунок 31 - результаты интенсивности истирания при различных образцах

По результатам таблицы видно, что модификация СКИ-3 транс-1,4-полиизопреном не приводит к уменьшению потерь на качение, но способствует снижению интенсивности истирания вулканизатов, причём при введении транс-1,4-полиизопрена в соотношении 1:4 к СКИ-3 истирание в условиях испытаний практически не происходит. Таким образом, модификация транс-1,4-полиизопреном может быть рекомендована для повышения сопротивления вулканизатов на основе СКИ-3 истиранию при их эксплуатации в условиях качения с проскальзыванием.

2.4 Техническое решение

На основе выполненных исследований предложена технологическая схема каучука марки СКИ-3, модифицированного транс-1,4-полиизопреном.

В батарею №4, в последовательно соединенных полимеризаторах №98, подается основная часть изопентан-изопреновой шихты насосом №81 в первый по ходу процесса полимеризатор с титаномагниевым комплексом (ТМНК). В батарее №2 происходит непрерывная полимеризация изопентан-изопреновой шихты, куда также подается суспензия каталитического комплекса триизобутилалюминия (ТИБА) в четыреххлористом титане ($TiCl_4$) в толуоле или изопентане.

Полимеризат из одного аппарата в другой протекает за счет давления, создаваемыми насосами, подающими шихту и каталитический комплекс.

Полимеризат цис-1,4-ПИ и транс-1,4-ПИ с установки ИП-5/2 поступает по общему коллектору в усреднитель 465/2, транс-1,4-полиизопрен в усреднитель 465/3. Далее цис-1,4-ПИ поступает самотеком в усреднитель в 465/1. Из усреднителей полимеризат с помощью насосов 466 подается в систему дегазации.

Дегазация полимеризата СКИ-3 осуществляется в две стадии в аппаратах №117 и №117а. Дегазатор №117 снабжен крошкообразователем №117г, в который направляется поток полимеризата цис-1,4-ПИ и транс-1,4-ПИ из усреднителей.

В крошкообразователь №117г также подается:

- пар давлением 20 кгс/см² для получения крошки каучука и испарения основного количества растворителя – изопентана, а также изопрена, не вступившего в реакцию полимеризации;

- циркуляционная вода для транспортировки крошки каучука из крошкообразователя №117г по схеме: дегазатор 117 → насос 142 → дегазатор 117а → насос 142а и далее в концентраторы.

Для предотвращения слипания образующейся при дегазации крошки каучука в циркуляционную воду вводится антиагломератор – стеарат кальция.

Образующаяся газожидкостная смесь из крошкообразователя №117г поступает в дегазатор №117- I ступени. Ввод пульпы в дегазаторы №117 из крошкообразователя №117г предусматривается под слой жидкости. Частично дегазированная крошка каучука в потоке циркуляционной воды из нижней части дегазатора №117 I ступени, насосами №142 подается в дегазаторы №117а II ступени для окончательного выделения углеводородов из крошки каучука.

После прохождения двух ступеней дегазации пульпа направляется в концентратор А-700/1 и далее на выделение каучука.

Технологическая схема представлена на рисунке 32.

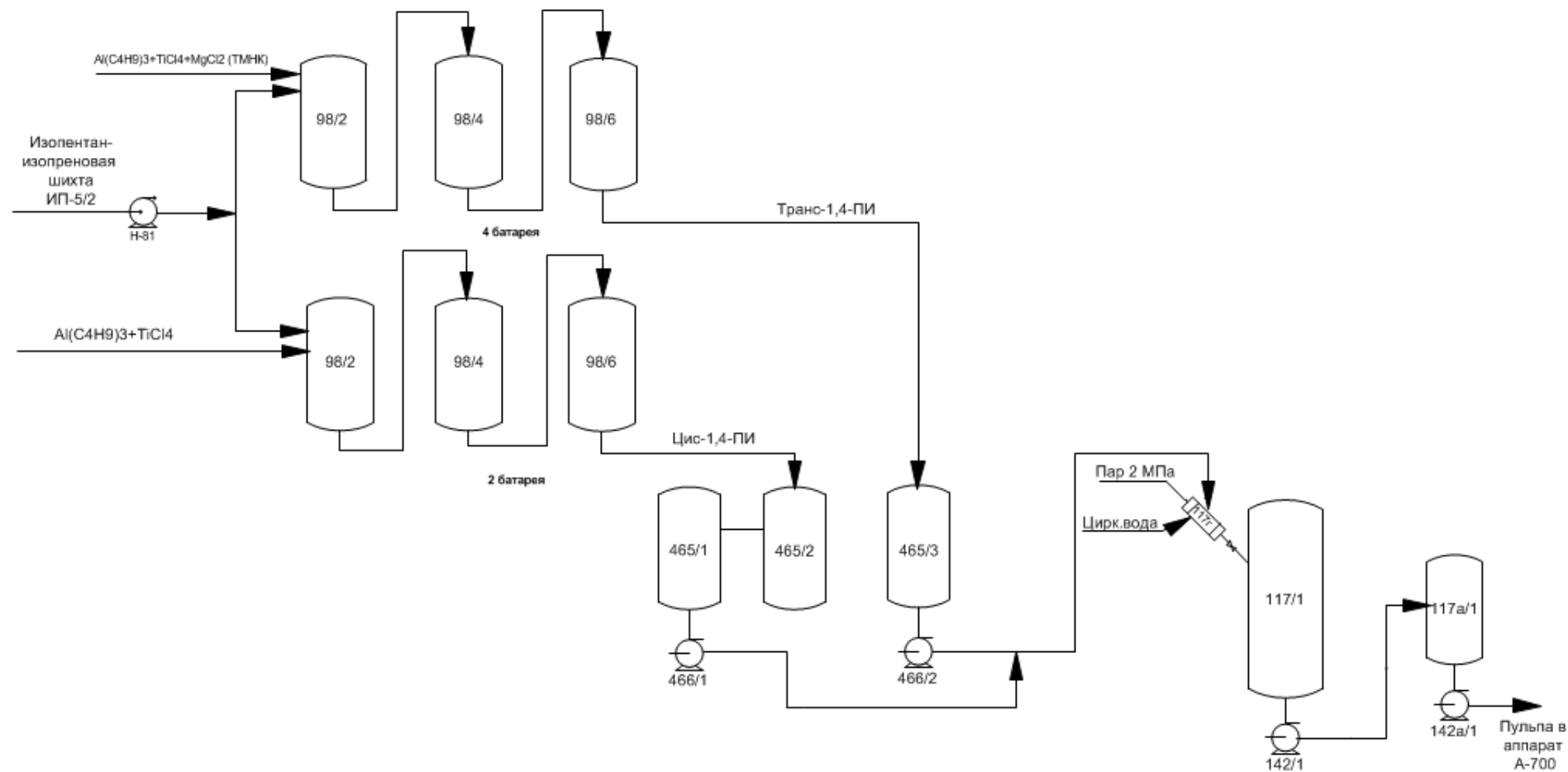


Рисунок 32 – Техническое решение при введении модификатора транс-1,4-полиизопрена в производство каучука марки СКИ-3

Заключение

В настоящей работе согласно поставленным целям и задачам был проведен аналитический обзор литературы модифицирующих добавок соединений, которые позволяют улучшить механические, реологические и электрические свойства композитов на основе СКИ-3. На основе литературного обзора выбран модификатор транс-1,4-полиизопрен для исследования возможности снижения потерь на качение и повышения износостойкости вулканизатов на основе каучука марки СКИ-3.

Проведены исследования модификации каучука марки СКИ-3 транс-1,4-полиизопреном. Определены значения коэффициента трения качения вулканизатов модифицированного полимера, а также интенсивности их истираемости в условиях качения с проскальзыванием.

Выявлено, что модификация СКИ-3 транс-1,4-полиизопреном не приводит к уменьшению потерь на качение, но способствует снижению интенсивности истирания вулканизатов, причём при введении транс-1,4-полиизопрена в соотношении 1:4 к СКИ-3 истирание в условиях испытаний практически не происходит.

Модификация транс-1,4-полиизопреном может быть рекомендована для повышения сопротивления вулканизатов на основе СКИ-3 истиранию при их эксплуатации в условиях качения с проскальзыванием.

Предложена технологическая схема модификации каучука марки СКИ-3 транс-1,4-полиизопреном.

Список используемой литературы

1. Аксенов В.И. Российская промышленность синтетических каучуков в XXI веке. Анализ работы в период 2000-2017 гг. Перспективы развития отрасли. Промышленное производство и использование эластомеров. 2017. № 3-4. С. 15-22.
2. Афанасьев С. В. Пластоэластические, молекулярные и релаксационные свойства СКИ-3 и СКИ-3НТП. Каучук и резина. 1990. № 6. С. 33-34.
3. Богданова С.А. Свойства эластомерных композиций, полученных на основе бутадиен-стирольного латекса с добавками дисперсий углеродных нанотрубок. Промышленное производство и использование эластомеров. 2016. № 2. С. 19-26.
4. Бородина С.В. Повышение когезионной прочности резиновых смесей на основе стереорегулярного цис- полиизопрена. Тезисы докладов VI Международной конференции Российского Химического Общества имени Д.И. Менделеева. Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014 С. 129-130. 70.
5. Васильев В.А. Модификация изопренового каучука моноэфирами малеиновой кислоты. Каучук и резина. 2010. № 6. С. 2-6.
6. Влияние совместной системы немодифицированных многостенных углеродных нанотрубок и технического углерода на физико-механические и электрофизические свойства резины на основе синтетического цисизопренового каучука
7. Вольфсон С. И. Влияние модифицированных углеродных наполнителей и углеродных нанотрубок на свойства термоэластопластичных материалов. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. №. 10. С. 10-19.

8. Галимова Е. М. Механоактивация СКИ-3 и ее влияние на его структуру и свойства: специальность 05.17.06 "Технология и переработка полимеров и композитов»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук Б.м., 2009. 19 с.
9. ГОСТ 12251-77. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при качении с проскальзыванием [Текст]. Взамен ГОСТ 12251-66; Введ. с 01.07.1979 Москва: Изд-во стандартов, 1978. 3 с.
10. ГОСТ 14925-79 Каучук синтетический цис-изопреновый. Технические условия (с Изменениями N 1-8).
11. ГОСТ Р 54548-2011 КАУЧУКИ ИЗОПРЕНОВЫЕ (IR). Приготовление и испытание резиновых смесей [Текст]. Введ. с 01.07.2013 - М.: Стандартиформ, 2013. – 11с.
12. О. А. Кротова, Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, А. Ю. Люштык Исследование влияния комбинаций наполнителей на динамические свойства протекторных резин. Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: Доклады XXVI научно-практической конференции, Москва, 24–28 мая 2021 года. Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский центр "Научно-исследовательский институт шинной промышленности", 2021. С. 120-121.
13. Кайнова А. А. Реологические характеристики резиновых смесей на основе СКИ-3 и СКМС30-АРКМ15 Труды Академэнерго. 2012. № 3. С. 17-29.
14. Колотилин Д.В. Гидролизаты серосодержащих полипептидов (кератинов) как новые ингредиенты полимерных композиционных материалов. Каучук и резина. 2016. № 3. С. 18-23.
15. Кузьма Л.Ю. Полибутадиеновые и полиизопреновые каучуки. Технология каучуков. Спрингер, Бостон, Массачусетс, 1987. С. 235-259.
16. Курбанова Н. И. Получение модифицированного полиизопрена с высокой адгезионной прочностью. Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 6. С. 985-988.

17. Лахно Ю. В. К вопросу о развитии российского рынка синтетических каучуков. Проблемы прогнозирования. 2013. №. 5. С. 1-7.
18. Лукина Н.Ф. Клеящие материалы в конструкции лопастей вертолетов [Электронный ресурс] Труды ВИАМ: электронный научн.-технич. журн. 2016. №7. Ст.07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 21.12.2021)
19. Рахманкулова Г.А., Суркаев А.Л. Определение коэффициента трения методом наклонного маятника: методические указания. Сборник «Методические указания» Выпуск 3. Электрон. текстовые дан. Волжский: ВПИ (филиал) ГОУВПО ВолгГТУ, 2011.
20. Макаренко Е. Д., Голубева А. С. Пиролиз отходов из пластика и шин как отложенная эколого-экономическая эффективность для промышленных предприятий Российской Федерации 2021. №. 36. С. 1785-1771.
21. Макунин А. В. Полимер-наноуглеродные композиты для космических технологий. Часть 1. Синтез и свойства наноуглеродных структур: учебное пособие. М.: «Университетская книга», 2011. 150 с.
22. Маннапова Л.Р. Влияние лигноцеллюлозного модификатора на термическую стойкость СКИ-3 и когезионную прочность резин на его основе. Вестник технологического университета. 2012. Т.15. № 6. С. 109-110.
23. Маннапова Л.Р. Влияние модифицированных лигноцеллюлозных добавок на комплекс свойств резин на основе полиизопренового каучука СКИ-3. Вестник технологического университета. 2014. Т.17, № .10. С. 80-82.
24. Махиянов Н. Микроструктура полиизопренов, синтезированных на титан- и неодимсодержащих каталитических системах. Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2012. Т. 54. № 12. С. 1722.
25. Мифтахов Э. Н. Моделирование и численное исследование физико-химических закономерностей 1, 4-цис-полиизопрена, полученного в

присутствии модифицированных каталитических систем. Вычислительные технологии. 2020. Т. 25. № 3.

26. Моисеев В.В. Новые подходы к проблемам биосинтеза натурального каучука и модификации синтетических каучуков. Каучук и резина. 1989. №7. С.60.

27. Мухтаров А.Р. Углеродные нанотрубки в шинных резинах. Сообщение 1: Влияние углеродных нанотрубок на свойства резин. Каучук и резина. 2016. № 3. С. 30-33.

28. Мухтаров А.Р. Углеродные нанотрубки в шинных резинах. Сообщение 2: Изучение влияния нанотрубок на свойства протекторных резин, наполненных техническим углеродом. Каучук и резина. 2016. № 3. С. 34-39.

29. Насыров И. Ш. Натуральный и синтетический цис-полиизопрены часть 2. Свойства СКИ мировых производителей и российских торговых марок производства. Промышленное производство и использование эластомеров. 2020. №. 3-4. С. 45-55.

30. Нгуен Х.Ч. Технология производства натурального каучука Хошимин: Tre, 2014. 492 с.

31. Павлюк Б. Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов. Авиационные материалы и технологии. 2017. №. S. С. 1-5.

32. Пат. 2352588 Российская Федерация Способ получения модифицированного цис-1,4-полиизопрена. В.А. Васильев, Г.М. Хвостик, В.П. Смирнов. заявл. 18.06.2007, опубл. 20.04.2009. 7. Пат 2125067 Росс

33. Пат. US 4987196 A process for acceleratively vulcanizing rubbers with protein serum / Yoshio Tajama. - заявл. 20.12.1989, опубл. 22.01.1991.

34. Патент 5 284 195. USA. TIRE WITH TREAD BASE RUBBER BLEND: заявл. 13.03.1992: опубл. 08.02.1994 / P. H. Sandstrom; W. P. Francik; D. M. Smith. – 6 с.

35. Патент 5 626 697. USA. TRE WITH RUBBER SIDEWALL: заявл. 27.06.1996: опублик. 06.05.1997 / Paul H. Sandstrom; Thomas J. Segatta; Johnny D. Massie. – 5 с.

36. Патент 5 753 761. USA. METHOD OF PREPARING TRANS POLYBUTADIENE BLEND FOR USE IN TIRES: заявл. 27.12.1996: опублик. 19.05.1998 / P. H. Sandstrom, D. J. Zanzig; N. Calderon. – 9 с.

37. Патент 5025059. USA. Pneumatic tires with tread comprising a blend of isoprene rubber, high-transpolybutadiene rubber and carbon black: заявл. 21.02.1990: опублик. 18.06.1991 / Mouri H., Araki S. – 6 с.

38. Патент № 2274644 С2 Российская Федерация, МПК С08F 36/08, А61L 15/07, А61L 15/12. Способ получения синтетической гуттаперчи (варианты), синтетическая 1,4-транс-полиизопрен (варианты) и композиция для жесткой медицинской повязки (варианты): № 2004110608/04: заявл. 08.04.2004: опублик. 20.04.2006 / Е. М. Антипов, О. П. Карпов, Е. А. Мушина [и др.]; заявитель Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН), Открытое акционерное общество Научно-исследовательский институт "Ярсинтез" (ОАО НИИ "Ярсинтез"), Общество с ограниченной ответственностью предприятие "Ярокс" (ООО "Ярокс").

39. Потапов Е.Э. Химическая модификация эластомеров как способ получения синтетического аналога НК. Каучук и резина. 2004. №1. С. 48-57.

40. Провоторова Д.А. Физико-химическая комплексная модификация непредельных каучуков с использованием микроволнового и плазмохимического воздействия. Волгоград, 2014. 127 с.

41. Рахматуллина А.П. Синтез и исследование модификаторов для синтетического полиизопрена на основе растительных фосфолипидов. Тез. докл. VIII Всероссийской научной конф. «Химия и технология растительных веществ», Калининград. 2013. С. 188.

42. Розенцвет В. А. Особенности определения микроструктуры полиизопрена катионной полимеризации методом ЯМР-спектроскопии. *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2009. Т. 51. №. 8. С. 1433-1439.
43. Твердов А. И. 3,4-полиизопрен. Свойства резин на его основе. *Каучук и резина.* 2008. № 5. С. 45-49.
44. Цуй Г. Скипидар как альтернативный растворитель для экстракции гуттаперчи из коры *Eucommia ulmoides*. *Технические культуры и продукты.* 2018. Т. 121. С. 142-150.
45. Цыганова М.Е. Исследование состава фосфолипидного концентрата - модификатора полиизопрена. *Фундаментальные исследования.* 2011. №12. С. 187- 193.
46. Цыганова М.Е. Модификация синтетического изопренового каучука фосфолипидами: дис. канд. тех. наук. Казань, 2012. 146 с.
47. Шутилин Ю. Ф. Об изменении молекулярной массы полиизопренов при их структурировании. *Каучук и резина.* 2007. № 4. С. 42.
48. Юферов П. А. История применения мономеров в производстве каучуков. *Неделя науки-2018.* 2018. С. 342-342.
49. Agnelli S. Mechanical reinforcement in a polyisoprene rubber by hybrid nanofillers. 2017. С. 447-459.
50. Bertrand A. Routes to Hydrogen Bonding Chain-End Functionalized Polymers. 2012. Т. 33. №. 24. С. 2062-2091.
51. Brinke G. Supramolecular materials based on hydrogen-bonded. 2007. С. 113-177.
52. Catalán J. A. Polydimethylsiloxane and polyisoprene-based graphene composites for strain-sensing. 2017. Т. 35. №. 3. С. 03D106.
53. Chan C.H. Natural Rubber-Based Composites and Nanocomposites: State of the Art, New Challenges and Opportunities / C.H. Chan, J. Joy, H.J. Maria [et. al.] // *Nat. Rubber Mater.* – 2013. – Vol.2. – Chapter 1. – P.1-33.

54. Chen M. K. The Effect of Branching Structure on the Properties of Entangled or Non-covalently Crosslinked Polyisoprene /M.K. Chen, R. Zhang, M.Z. Tang [et al.]//Chinese Journal of Polymer Science. – 2021. – T. 39. – №. 1. – C. 113-121.
55. Chu H. A novel phosphatidylcholine-modified polyisoprene: synthesis and characterization / H. Chu, Y. Song, J. Li [et al.] //Colloid and Polymer Science. – 2016. – T. 294. – №. 2. – C. 433-439.
56. Das A. Rubber – Clay Nanocomposites: Some Recent Results / A. Das., D.Y. Wang, K.W. Stockelhuber [et. all] // Adv. Polym. Sci. – 2011. Vol. 239. – P. 85-166.
57. Ding Y. Synthesis and Characterization of Linear Polyisoprene Supramolecular Elastomers Based on Quadruple Hydrogen Bonding / Y. Ding, J. Wang, S. Song//Polymers. – 2020. – T. 12. – №. 1. – C. 110.
58. Eng A.H. Non-rubbers and abnormal groups in natural rubber / A.H. Eng // RSC Polymer Chemistry. Series № 7. – 2014. Vol.1. – P. 53-72.
59. European Tyre & Rubber industry. Statistic edition 2017 [электронный ресурс] / European Tyre & Rubber manufacturers association. – Official Portal European Tyre & Rubber manufacturers association. – Код доступа: свободный.
60. Enterprise Database RPA 2000, Alpha Technologies U.S., Akron. – 2005. – 40 p.
61. Fazli A. Waste rubber recycling: A review on the evolution and properties of thermoplastic elastomers / A. Fazli, D. Rodrigue //Materials. – 2020. – T. 13. – №. 3. – C. 782.
62. Habibu S. Rheological and thermal degradation properties of hyperbranched polyisoprene prepared by anionic polymerization /S. Habibu, N. Sarih, N. Sairi [et al.] //Royal Society open science. – 2019. – T. 6. – №. 11. – C. 190869.

63. Hao S. Constructing 3D graphene network in rubber nanocomposite via liquid-phase redispersion and self-assembly / S. Hao, J. Wang, M. Lavorgna [et al.] // *ACS applied materials & interfaces*. – 2020. – T. 12. – №. 8. – C. 9682-9692.
64. Hilger C. Cooperative structure formation by combination of covalent and association chain polymers, 3. Control of association polymer chain length / C. Hilger, R. Stadler // *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1991. – T. 192. – №. 4. – C. 805-817.
65. Ho C.C. The production of natural rubber from hevea brasiliensis latex: colloidal properties, preservation, purification and processing / C.C. Ho // *Nat. Rubber Mater.* – 2014. – Vol.1. – P. 73-106.
66. Janudin N. Characterization of Amide and Ester Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes / N. Janudin, N. Abdullah, F. Md Yasin [et al.] // *Asian J. Chem.* – 2018. – T. 30. – C. 1613-1616.
67. Jia Z. Recyclable and self-healing rubber composites based on thermoreversible dynamic covalent bonding / Z. Jia, S. Zhu, Y. Chen [et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2020. – T. 129. – C. 105709.
68. Kumar V. Role of low surface area few layer graphene in enhancing mechanical properties of poly (1, 4-cis-isoprene) rubber nanocomposites / V. Kumar, N. Alam, D.J. Lee [et al.] // *Rubber Chemistry and Technology*. – 2020. – T. 93. – №. 1. – C. 172-182.
69. Kurbanova N.I. Preparation of modified polyisoprene with a high adhesion strength / N.I. Kurbanova N. I., N.Y. Ishchenko, A.M. Kuliev // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2008. – T. 81. – №. 6. – C. 1023-1026.
70. Le H.H. The role of linked phospholipids in the rubber-filler interaction in carbon nanotube (CNT) filled natural rubber (NR) composites / H.H. Le, S. Abhijeet, S. Ilisch [et al.] // *Polymer*. - 2014. - № 55. - P. 4738-4747.
71. Li L. Thermoreversible crosslinking of maleic anhydride grafted butyl rubber with multiple hydrogen bonding arrays / L. Li, J. Zhang, Q. Chen, K.

Boonkerd [et al.] //Polymer Engineering & Science. – 2014. – T. 54. – №. 8. – C. 1783-1790.

72. Li S. Q. The Relationship between Pendant Phosphate Groups and Mechanical Properties of Polyisoprene Rubber / S. Q. Li, M. Z. Tang, C. Huang [et al.]//Chinese Journal of Polymer Science. – 2021. – T. 39. – №. 4. – C. 465-473.

73. Ling F. W. Terminally and randomly functionalized polyisoprene lead to distinct aggregation behaviors of polar groups / F.W. Ling, M.C. Luo, M. K. Chen [et al.] //Polymer. – 2019. – T. 178. – C. 121629.

74. Ma P.C. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer- based nanocomposites: A review. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2010. Vol. 41. P. 1345-1367.

75. Malysheva M. A. Adhesive Compounds Based on Chlorinated Polyisoprenes / M.A. Malysheva, L.R. Lyusova, A.A. Zuev [et al.] //Polymer Science, Series D. – 2020. – T. 13. – №. 1. – C. 21-25.

76. Malysheva M. A. Adhesive Compounds Based on Chlorinated Polyisoprenes / M.A. Malysheva, L.R. Lyusova, A.A. Zuev [et al.] //Polymer Science, Series D. – 2020. – T. 13. – №. 1. – C. 21-25.

77. Mathew A. M. Inclinations and challenges of global rubber production/ A. M. Mathew // Perspectives on Business Management & Economics. – 2020. Vol. III. – P. 119 -127.

78. Medina N. F. Composites with recycled rubber aggregates: Properties and opportunities in construction / N.F. Medina, R. Garcia, I. Hajirasouliha [et al.] //Construction and Building Materials. – 2018. – T. 188. – C. 884-897.

79. Miwa Y. Toward strong self-healing polyisoprene elastomers with dynamic ionic crosslinks /Y. Miwa, J. Kurachi, Y. Sugino [et al.] //Soft Matter. – 2020. – T. 16. – №. 14. – C. 3384-3394.

80. Mohd Nurazzi, N. Fabrication, Functionalization, and Application of Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Composite: An Overview /N. Mohd Nurazzi, M.R. Muhammad Asyraf, A. Khalina [et al.]//Polymers. – 2021. – T. 13. – №. 7. – C. 1047.

81. Mordvinkin A. Hierarchical sticker and sticky chain dynamics in self-healing butyl rubber ionomers / A. Mordvinkin, M. Suckow, F. Böhme [et al.] //Macromolecules. – 2019. – T. 52. – №. 11. – C. 4169-4184.
82. Morton M. History of synthetic rubber / M. Morton //Journal of Macromolecular Science—Chemistry. – 1981. – T. 15. – №. 7. – C. 1289-1302.
83. Parihar A.S. Efficient Nanocomposite formation of Acrylo Nitrile Rubber by incorporation of Graphite and Graphene layers: Reduction in Friction and Wear Rate /A.S. Parihar, J.P Singh, T.H Goswami [et al.] // ScienceDirec – 2015.
84. Petrova A. P. Glues, Adhesive Binders, and Adhesive Prepregs/ A. P. Petrova, G. V. Malysheva //by EN Kablov (Vseross. Inst. Aviats. Mater., Moscow, 2017) [in Russian]. – 2017.
85. Prioglio G. Graphene layers functionalized with a Janus pyrrole-based compound in natural rubber nanocomposites with improved ultimate and fracture properties / G. Prioglio, S. Agnelli, L. Conzatti [et al.]//Polymers. – 2020. – T. 12. – №. 4. – C. 944.
86. Sarkar S. Dual-Responsive Self-Healable Carboxylated Acrylonitrile Butadiene Rubber Based on Dynamic Diels–Alder “Click Chemistry” and Disulfide Metathesis Reaction / S. Sarkar, S. Banerjee, N. Singha //Macromolecular Materials and Engineering. – 2021. – T. 306. – №. 3. – C. 2000626.
87. Schoenberg E. Polyisoprene / E. Schoenberg, H. A. Marsh, S. J. Walters [et al.] //Rubber Chemistry and Technology. – 1979. – T. 52. – №. 3. – C. 526-604.
88. Sengupta S. Hyperbranched Copolymers Forming Polymersome-like Structures Used for Encapsulation and Controlled Release of α -Tocopherol Succinate (TOS): Drug Transport Modeling /S. Sengupta, P.G. Ray, S. Dhara [at al.] //ACS Applied Bio Materials. – 2021. – T. 4. – №. 12. – C. 8236-8247.

89. Speranza G. Carbon Nanomaterials: Synthesis, Functionalization and Sensing Applications / G. Speranza//Nanomaterials. – 2021. – T. 11. – №. 4. – C. 967.
90. Sun S. Probing the structural evolution in deformed isoprene rubber by in situ synchrotron X-ray diffraction and atomic force microscopy / S. Sun, F. Hu, T. Russell [et al.] //Polymer. – 2019. – T. 185. – C. 121926.
91. Tang M. Oligopeptide binding guided by spacer length lead to remarkably strong and stable network of polyisoprene elastomers / M. Tang, S. Bai, R. Xu [et al.] //Polymer. – 2021. – T. 233. – C. 124185.
92. Vishwanath V. Gutta-percha in endodontics-A comprehensive review of material science / V. Vishwanath, H. Rao //Journal of conservative dentistry: JCD. – 2019. – T. 22. – №. 3. – C. 216.
93. Wang B. Synthesis and characterization of MWCNT-graft-polyisoprene via ARGET ATRP / B. Wang, Z. Wang, F. Jiang [et al.] //RSC Advances. – 2014. – T. 4. – №. 50. – C. 26468-26475.
94. Wang G. Influence of the filler dimensionality on the electrical, mechanical and electromagnetic shielding properties of isoprene rubber-based flexible conductive composites / G. Wang, Q. Yu, Y. Hu [et al.] //Composites Communications. – 2020. – T. 21. – C. 100417.
95. Wemyss A. M. Dynamic crosslinked rubbers for a green future: A material perspective / A. Wemyss, C. Bowen, C. Plesse [et al.] //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2020. – T. 141. – C. 100561.
96. Wen Z. A two-step carbon fiber surface treatment and its effect on the interfacial properties of CF/EP composites: The electrochemical oxidation followed by grafting of silane coupling agent / Z. Wen, C. Xu, X. Qian [et al.] //Applied Surface Science. – 2019. – T. 486. – C. 546-554.
97. Wu J. Molecular dynamics study on tribological properties of EUG/NR composites/ J. Wu, F. Teng, B. Su [et al.] //Computational Materials Science. – 2021. – T. 199. – C. 110732.

98. Xie B. G. A combined simulation and experiment study on polyisoprene rubber composites/ B.G. Xie, H. Wang, H., R.L. Lu [et al.] //Composites Science and Technology. – 2020. – T. 200. – C. 108398.

99. Xie Z. T. New evidence disclosed for the engineered strong interfacial interaction of graphene/rubber nanocomposites /Z. T. Xie, X. Fu, L. Y. Wei [et al.] //Polymer. – 2017. – T. 118. – C. 30-39.

100. Xu Y. Synthesis and properties investigation of hydroxyl functionalized polyisoprene prepared by cobalt catalyzed co-polymerization of isoprene and hydroxylmyrcene / Y. Xu, J. Zhao, Q. Gan [et al.]//Polymer Chemistry. – 2020. – T. 11. – №. 12. – C. 2034-2043.

101. Zuev A. A. Chlorinated isoprene rubbers in adhesive compositions / A. A. Zuev, L.R. Lyusova, N.P. Boreiko //Rezina, No. – 2016. – T. 4. – C. 24-27.