

ВЛИЯНИЕ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

О.А. Дулина^{1*}, доцент, А.Д. Абрамова¹, студент,
Д.В. Ситникова², аспирант, А.М. Буканов², профессор

¹кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого

²кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Автор для переписки, e-mail: DOA1503991@yandex.ru

Показано специфическое влияние стеариновой кислоты на формирование поверхностных свойств бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации и резин на его основе. При содержании стеариновой кислоты до 1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука поверхностное натяжение образцов снижается, а при увеличении ее содержания может повышаться. Выявленные особенности могут быть полезны при прогнозировании технологического поведения резиновых смесей в процессе их переработки.

Ключевые слова: поверхностные свойства, бутадиен-стирольный каучук, стеариновая кислота, смачиваемость.

Поверхностные свойства полимерных материалов в значительной степени определяют их поведение при переработке и свойства изделий, которые из них изготовлены. Характеристикой поверхностных свойств материала может быть значение свободной поверхностной энергии или поверхностного натяжения σ , которые могут быть определены измерением смачиваемости поверхности жидкостями с определенным поверхностным натяжением [1, 2].

Свойства полимерных материалов определяются не только природой полимера, но природой и содержанием неполимерных компонентов, присутствующих в них. В технологической практике переработки эластомеров в качестве ингредиента эластомерных композитов широко используется стеариновая кислота, которая, оказывая пластифицирующее, гомогенизирующее, диспергирующее, активирующее вулканизацию действие, является компонентом полифункционального действия [3, 4].

Высокая дифильность молекул стеариновой кислоты (гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) – 17) позволяет предположить ее поверхностную активность и способность изменять поверхностные свойства эластомеров. Учитывая то, что благодаря высокой сегментальной подвижности молекул эластомеров процессы диффузии и растворения низкомолекулярных веществ в них имеют много общего с жидкими средами [3], исследовано влияние добавок стеариновой кислоты на изменение поверхностного натяжения органических жидкостей с параметром растворимости δ (мДж/м³)^{1/2}, близким к параметру растворимости наиболее распространенного синтетического бутадиен-стирольного каучука ($\delta=17.4$). На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения дибутилфталата ($\delta=19.0$), ксилола ($\delta=18.1$) и гептана

($\delta=15.1$) в зависимости от содержания в них стеариновой кислоты, полученные методом «отрыва кольца» с помощью цифрового тензиометра К-9, с ошибкой измерения менее 1%. Характер изменения величины поверхностного натяжения исследованных жидких сред от содержания стеариновой кислоты, свидетельствует о ее поверхностной активности и способности адсорбироваться на границе раздела фаз.

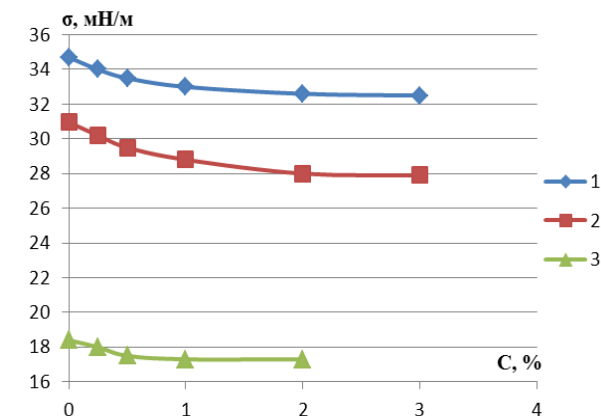


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения: 1 – дибутилфталат, 2 – ксилол, 3 – гептан с различным содержанием стеариновой кислоты.

Для исследования влияния стеариновой кислоты на поверхностные свойства эластомера выбран бутадиен-стирольный каучук ДССК-2560 с содержанием стирольных звеньев 25%, полученный растворной полимеризацией. По условиям производства он не содержит в своем составе поверхностно-активных веществ в качестве некаучуковых компонентов. Стеариновая кислота добавлялась в полимер смешением на вальцах с последующим получением гладких пленочных образцов прессованием между полированными плитами прессы. Краевой угол смачивания образцов жидкостями

с известным поверхностным натяжением определяли методом лежащей капли с использованием гониометра ЛК-1. Каплю наносили с помощью микрошприца на предварительно очищенную этанолом и высушенную поверхность образца [5]. Зависимость угла смачивания дистиллированной водой образцов каучука, содержащих различное количество стеариновой кислоты, представлена на рис. 2.

Полученные результаты показывают, что при содержании стеариновой кислоты менее 1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука угол смачивания заметно уменьшается, а при увеличении содержания – растет. Такая зависимость может объясняться различной структурой адсорбционных слоев: при малом содержании стеариновой кислоты образуется монослой, а при увеличении содержания формируется полимолекулярный слой стеариновой кислоты на поверхности каучука [2, 3].

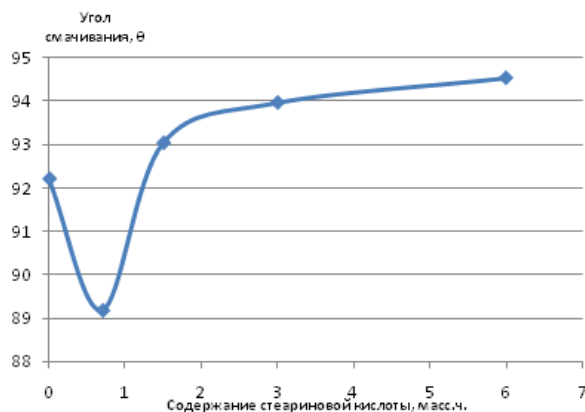


Рис. 2. Зависимость краевых углов смачивания водой образцов каучука ДССК 2560 от содержания стеариновой кислоты.

По методу Зисмана [1, 2], определяя смачиваемость образцов жидкостями с различными значениями поверхностного натяжения и экстраполируя полученные результаты к углу полного смачивания $\theta = 0$ ($\cos\theta = 1$) (рис. 3), рассчитывали значения поверхностного натяжения исследуемых образцов. В качестве смачивающих жидкостей использовали глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль и бутанол. Величина поверхностного натяжения каучука ДССК-2560 оказалась в достаточной степени зависимой от содержания стеариновой кислоты (рис. 4), а по уровню значений близка к значениям поверхностного натяжения алифатических углеводородов.

Таким же образом определяли значения поверхностного натяжения бутадиен-стирольных каучуков эмульсионной полимеризации. По величине σ , для СКМС-30АРК – 14.8 мН/м, для СКС-30АРКПН – 18.0 мН/м, они несколько отличаются от ДССК-2560 (12.7 мН/м), что может быть связано с наличием в их составе значительных количеств эмульгаторов, использованных при синтезе.

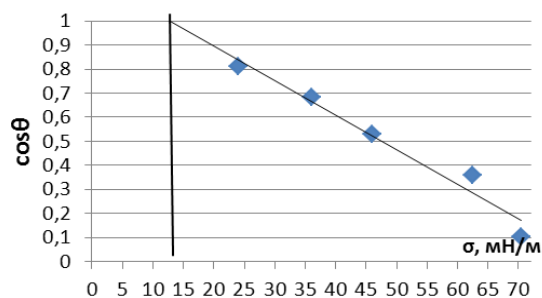


Рис. 3. Определение критического поверхностного натяжения образца каучука ДССК 2560 по методу Зисмана.

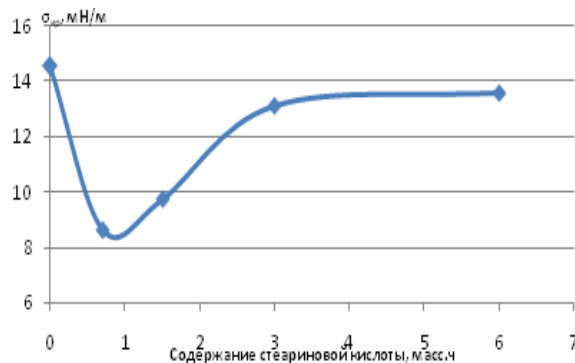


Рис. 4. Зависимость критического поверхностного натяжения образцов каучука ДССК 2560 от содержания стеариновой кислоты.

Специфическая зависимость поверхностных свойств бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации от содержания стеариновой кислоты (рис.5) сохраняется также для эластомерных композитов – резин [6], наполненных техническим углеродом (N-339), чего не наблюдается для резин на основе эмульсионных каучуков.

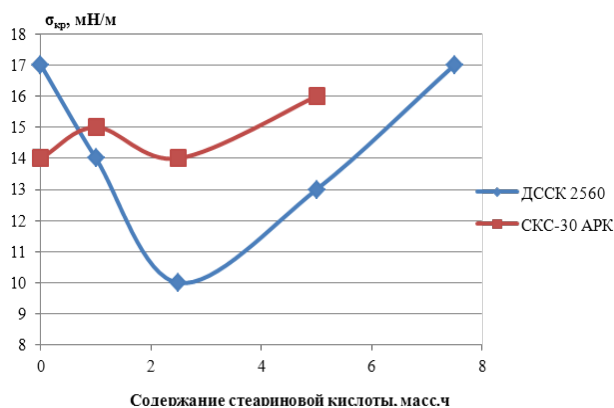


Рис. 5. Зависимость критического поверхностного натяжения образцов резин от содержания стеариновой кислоты.

Таким образом, показано специфическое влияние стеариновой кислоты на формирование поверхностных свойств бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации и резин на его основе. Выявленные особенности могут быть полезны при прогнозировании технологического поведения резиновых смесей в процессе их переработки.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Конструкционные свойства пластмасс: пер. с англ. / под ред. Э. Бэра. М.: Химия, 1967. 464 с.
2. Холмберг К., Йенсон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
3. Гришин Б.С. Растворимость и диффузия низкомолекулярных веществ в каучуках и эластомерных композитах: монография. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. 144 с.
4. Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: МППА «Истек», 2009. 504 с.
5. Дулина О.А., Свиридова Е.И., Буканов А.М. Некоторые особенности смачивания резин водой // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 85–86.
6. Ситникова Д.В., Буканов А.М., Ковалева А.Н. Влияние технологических добавок на свойства резин на основе растворного и эмульсионного бутадиен-стирольных каучуков в смесях с высокодисперсным кремнекислотным наполнителем // Каучук и резина. 2013. № 2. С. 14–17.

THE EFFECT OF STEARIC ACID ON SURFACE PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS BASED ON BUTADIENE-STYRENE RUBBER

O.A. Dulina[@], A.D. Abramova, D.V. Sitnikova, A.M. Bukanov

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: DOA1503991@yandex.ru

It has been shown that stearic acid has specific effect on the formation of surface properties of butadiene-styrene rubber produced by polymerization in solution, and of rubbers based on it. When stearic acid content is up to 1 wt. parts per 100 wt. parts of rubber, surface tension of samples is reduced, and at higher content the surface tension is increased. These features can be useful in predicting the technological behavior of rubber compositions during their processing.

Keywords: *surface properties, butadiene-styrene rubber, stearic acid, wettability.*