

Научная статья

УДК 678.7+543.429.23+543.57

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-4-201-208>

## Взаимодействие бутадиен-нитрильного каучука с фенолформальдегидными смолами random-структуры

Бажов Евгений Алексеевич<sup>1</sup>, Красновских Марина Павловна<sup>1</sup>, Мокрушин Иван Геннадьевич<sup>1</sup>, Юнусов Руслан Иршатович<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup>Общество с ограниченной ответственностью «Ресол», Москва, Россия

**Аннотация.** Отработана методика вулканизации бутадиен-нитрильного каучука низкомолекулярными фенолформальдегидными смолами random-структуры. Правильность методики подтверждена данными ЯМР <sup>13</sup>C, синхронного термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрией и термомеханическим анализом полученных образцов и исходных компонентов. Показано, что полученные образцы обладают более высокими физико-механическими характеристиками в сравнении с исходным каучуком.

**Ключевые слова:** бутадиен-нитрильный каучук; фенолформальдегидная смола; вулканизация; резинотехнические изделия.

**Для цитирования:** Бажов Е.А., Красновских М.П., Мокрушин И.Г., Юнусов Р.И. Взаимодействие бутадиен-нитрильного каучука с фенолформальдегидными смолами random-структуры // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 4. С. 201–208. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-4-201-208>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-4-201-208>

## Interaction of butadiene-nitrile rubber with phenol-formaldehyde resins of random-structure

Evgeny A. Bazhov<sup>1</sup>, Marina P. Krasnovskikh<sup>1</sup>, Ivan G. Mokrushin<sup>1</sup>, Ruslan I. Yunusov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Perm State University, Perm, Russia

<sup>2</sup>Limited Liability Company «Resol», Moscow, Russia

**Abstract.** A technique for vulcanization of nitrile butadiene rubber with low-molecular-weight phenol-formaldehyde resins of random structure has been developed. The correctness of the technique was confirmed by <sup>13</sup>C NMR data, simultaneous thermal analysis and differential scanning calorimetry and thermomechanical analysis of the obtained samples and initial components. It is shown that the obtained samples have higher physical and mechanical characteristics in comparison with the original rubber.

**Key words:** butadiene-nitrile rubber, phenol-formaldehyde resin, vulcanization, rubber products.

**For citation:** Bazhov, E.A., Krasnovskikh, M.P., Mokrushin, I.G. and Yunusov R.I. (2022) "Interaction of butadiene-nitrile rubber with phenol-formaldehyde resins of random structure", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 4, pp. 201–208. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-4-201-208>.



Уменьшение прочностных и физических характеристик может быть следствием разупрочняющего действия атомов некоторых химических элементов, которые накапливаются в тонком слое поверхности трения. В качестве основного компонента полимерной матрицы во фрикционных композиционных материалах часто используют синтетический каучук, вулканизацию которого осуществляют серой. При этом мелкодисперсная сера, вводимая в композит на этапе смешения компонентов, в процессе трения переходит в пленки переноса и диффундирует с контактной поверхности на границы зерен металла [1, 2]. В результате при нестационарном высокотемпературном трении снижается износостойкость металлических деталей трибосопряжений. Одним из решений проблемы повышения износостойкости является исключение компонентов композиционного материала, которые содержат химические элементы, разупрочняющие структуру металлического контртела [3]. Актуальной остается задача замены вулканизирующего агента – серы. Для того чтобы увеличить прочностные характеристики резинотехнических изделий, производимых на основе синтетических каучуков, разрабатываются различные рецептуры, в основу которых входят фенолоформальдегидные смолы (ФФС) [4].

Целью работы является получение полимерных материалов на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК), сшитых фенолформальдегидными смолами (ФФС) различного типа и изучение их физико-механических свойств.

Важнейшим критерием, определяющим вулканизационную активность смол, является наличие в них метилольных и метиленэфирных

групп, содержание которых должно быть не менее 3%. Механизм поперечного сшивания смолами достаточно сложный. Существуют различные взгляды на то, каким образом происходит сшивка каучука ФФС. Содержание смол в резиновых смесях составляет обычно 5,0–12,0 мас. % от каучука-сырца. Температура вулканизации 140–180 °С.

Структуру феноло-формальдегидных смол удобно описывать методами ядерного магнитного резонанса. Основные сигналы групп, согласно литературным данным, представлены в табл. 1 [5].

Таблица 1

Основные сигналы ЯМР <sup>13</sup>C ФФС

Тип атомов углерода	δ, м.д.
Фенольный С-ОН	159–148
Ароматический С связанный с СН <sub>2</sub> , свободные м-С	135–127
Свободный р-углерод	121–119
Свободный о-углерод	117–115
СН <sub>3</sub> ОСН <sub>2</sub> ОН	91
Диметиленовые эфирные мостики (DMEB)	75–65
Метиленовый фрагмент (p-p)	42–40
Метиленовый фрагмент (o-p)	37–35
Метиленовый фрагмент (o-o)	32–29

Вулканизация новолачными и резольными смолами и ее механизм описаны рядом исследователей ранее. Методом ИК–спектроскопии ранее было установлено, что взаимодействие бутадиен-нитрильного каучука с ФФС описывается механизмом Ван-дер-Меера [6]. Таким образом, сшивание БНК ФФС происходит через промежуточное соединение – хинометид, но образование поперечных связей происходит за счет отщепления атома водорода от метиленовой группы, расположенной в аллильном положении каучука. Вследствие образования в процессе вулканизации термостойких С–С поперечных связей сшитого каучука, полученные

с использованием смол в качестве вулканизирующих веществ, имеют высокую теплостойкость и стойкость к тепловому старению [7]. Однако Сементовская А.А. и другие авторы не приводят данных по структуре самих смол, и новизна предлагаемого исследования состоит в изучении условий сшивания каучуков низкомолекулярными ФФС, имеющими «random» (неупорядоченную) структуру, подтвержденную спектроскопией ядерного магнитного резонанса на примере изучаемых композиций.

#### Объекты и методы исследования

Для исследования структуры исходных соединений и механизма вулканизации использовали ЯМР-спектроскопию (спектрометр Bruker Avance III HD 400 MHz). Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, NETZSCHQMS 403 C) и синхронного термического анализа (СТА, NETZSCHSTA 449 F1) исследовались исходные соединения, определялись пределы термической устойчивости, а также оптимальная температура вулканизации. С помощью термомеханического анализа (ТМА, NETZSCHTMA 402 F1) определяли физико-механические свойства, в частности модуль упругости ( $E'$ ).

В качестве основы был взят бутадиеннитрильный каучук, поскольку температурный интервал его эксплуатации лежит в пределах от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $+140^{\circ}\text{C}$ , а также для него характерны высокая адгезия к металлам и антикоррозионные свойства в сравнении с другими каучуками, используемыми в промышленности [8, 9].

Одним из способов модификации свойств резин является совмещение каучуков с пластиками. Так, ПВХ используется в комбинации с полярными каучуками (чаще всего бутадиен-

нитрильный, содержащий 26–40% нитрила акриловой кислоты), благодаря чему возрастает маслостойкость и снижается воспламеняемость резинотехнических изделий. В качестве сшивающего агента выступает фенолформальдегидная смола.

#### Экспериментальная часть

В настоящем исследовании для получения сшитого продукта использовался бутадиеннитрильный каучук, наполненный поливинилхлоридом марки СКН-26 ПВХ-30. В качестве сшивающего агента были применены экспериментальные образцы ФФС низкомолекулярного новолака и резола компании «Resol», растворитель – метилэтилкетон. В качестве катализатора реакции вулканизации был применен хлорид олова (II), ускорители вулканизации – оксид магния и стеариновая кислота – катализатор и ускорители вводились в количестве 2 % от массы смеси.

Фенолоформальдегидные смолы исследовали методом ЯМР. Растворы (50% масс.) продуктов в дейтерированном диметилсульфоксиде или метаноле проанализированы на спектрометре Bruker Avance III HD 400 MHz, температура съемки  $40^{\circ}\text{C}$ . Химические сдвиги выставлены относительно остаточного сигнала дейтерированного растворителя ДМСО- $d_6$  38,9 м.д. для  $^{13}\text{C}$  (относительно TMS) и  $\text{CH}_3\text{OH}$  47,9 м.д. для  $^{13}\text{C}$ .

Химические сдвиги атомов углерода новолачных и резольных смол представлены в табл. 2. Было установлено сохранение относительной интегральной интенсивности сигналов в основных интервалах. Новолачная смола имеет так называемую random-структуру характерную для большинства коммерческих смол данного типа.

Таблица 2

Значение химических сдвигов исследуемых ФФС

Тип атомов углерода	$\delta$ , м.д.
Новолачная ФФС	
Ar-C связанный с CH <sub>2</sub>	129,5
Свободный о-углерод	115,0
Свободный р-углерод	120,0
Фенольный С-ОН	154,7
Метиленовый фрагмент (o-o)	30,5
Свободный m-C	127,4
Резольная ФФС	
Метиленовые фрагменты	34,8
—"	35,2
—"	40,4
Ar-C связанный с CH <sub>2</sub> , свободный m-C	129,5
—"	127,8
Диметиленовые эфирные мостики	64,0
Фенольный С-ОН	161,0

Образцы изготавливались методом растворения отдельных компонентов в растворителе с последующим их смешиванием друг с другом. Затем в смесь растворов компонентов добавляли перетертые в ступке катализатор и ускорители

реакции, после чего смесь снова перемешивалась. Затем смесь помещалась в ультразвуковую ванну. Хорошо перемешанную смесь помещали в открытую полипропиленовую форму и подвергали постепенному нагреванию до 140°C в течение 5 часов в соответствии с описанной методикой и данными синхронного термического анализа исходных компонентов. После остывания до комнатной температуры образцы нарезали по заданным параметрам и отправляли на ТМА.

Методику получения образцов и их исследование отрабатывали на смеси каучука с 15 мас. % новолачной ФФС, что является близким к среднему содержанию в рецептурах производства резинотехнических изделий. Таким образом, получены образцы составом (см. табл. 3).

Таблица 3

Состав полученных образцов

Обозначение образца*	0	H5	H10	H15	H20	H25	H30	H35	P15
Содержание ФФС, мас. %	0	5	10	15	20	25	30	35	15
Содержание каучука, мас. %	100	95	90	85	80	75	70	65	85

\*Н – новолачная ФФС; Р – резольная ФФС

Результаты и их обсуждение

Температуру проведения реакции сшивки определяли с помощью ДСК исходной ФФС, бутадиен-нитрильного каучука и образца H15 до и после сшивания. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для исходной новолачной ФФС, начиная с 120°C, происходит удаление низкомолекулярных примесей, а выше 230°C – разложение. Термическая деструкция бутадиен-нитрильного каучука начинается при 230°C, а образца сшитого новолачной ФФС каучука H15 – при 240°C (рис. 1). Таким образом, оптимальные температуры для сшивки лежат в диапазоне 120–230°C.

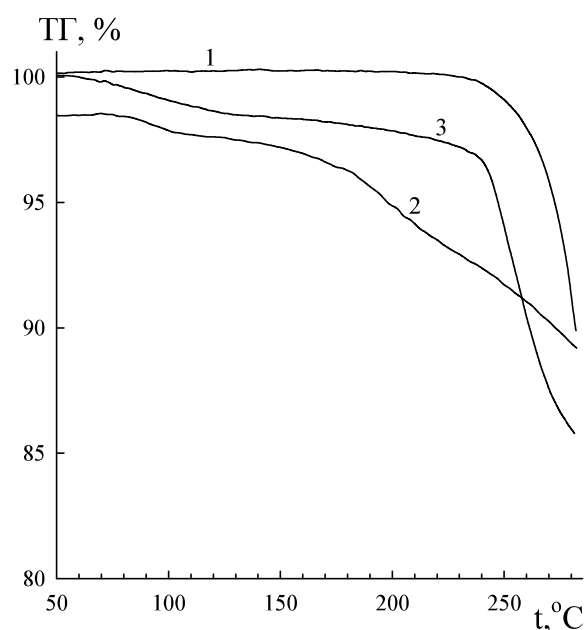


Рис. 1. ТГ-кривые бутадиен-нитрильного каучука (1), образца H15 (2) и нФФС (3)

Температуру проведения реакции определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии исходной смолы, каучука и образца Н15 до и после сшивания (рис. 2).

При сравнении чистой нФФС и образца Н15 до сшивания можно наблюдать два пика. Пик в районе 60°C показывает размягчение и дальнейшее плавление нФФС в образце. Исходя из этого, оптимальной температурой для сшивания бутадиен-нитрильного каучука нФФС является 150–165°C. Нагревание при этом проводится в течение 5–6 часов с медленным повышением температуры до оптимального значения. Это необходимо для постепенного удаления растворителя и более равномерного протекания процесса вулканизация бутадиен-нитрильного каучука нФФС.

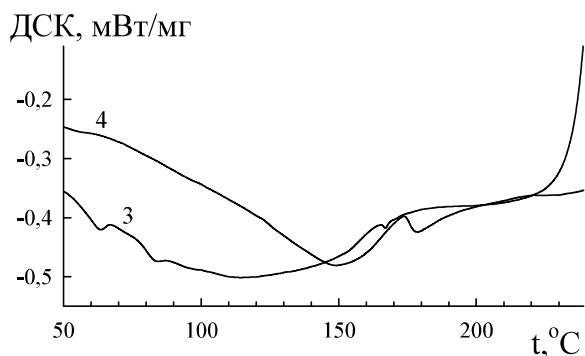
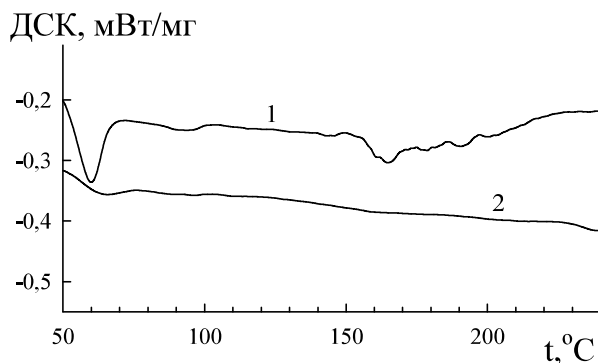
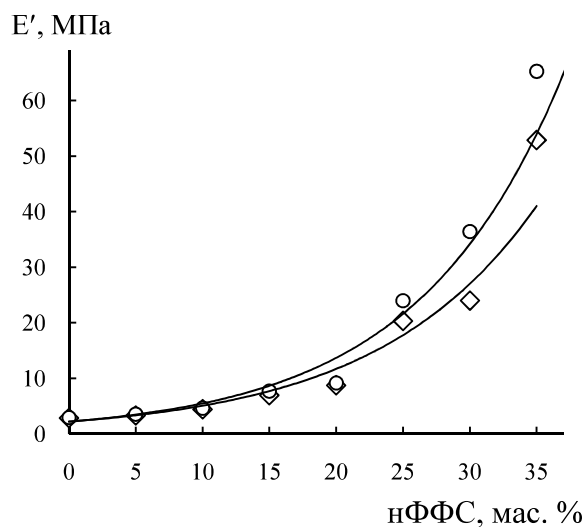


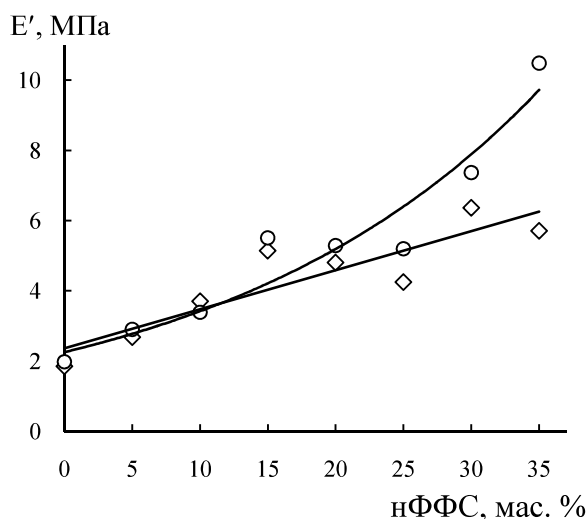
Рис. 2. ДСК-кривые нФФС (1), бутадиен-нитрильного каучука (2), образца Н15 до (3) и после (4) сшивки

Результаты термомеханического анализа образцов в двух циклах представлены на рис. 3. Так как резольная ФФС хуже растворяется и

смешивается с исходными компонентами, исследования проводили с продуктами, полученными из новолачной ФФС (нФФС).



а



б

Рис. 3. График зависимости модуля упругости от концентрации нФФС при 35°C (а) и 50°C (б): первый цикл ( $\diamond$ ), второй цикл ( $\circ$ )

Из рисунка видно, что при 35°C при первом и втором растяжении образцов, модуль упругости изменяется по экспоненциальной зависимости. Модуль упругости для второго цикла выше, чем для первого. Это можно объяснить тем, что при первом цикле образцы продолжают сшиваться за счет выделяющейся теплоты. При 50°C для первого измерения зависимость явля-

ется линейной, для второго – ближе к экспоненциальной.

### Заключение

Проведенные исследования позволили отработать методику получения продуктов вулканизации бутадиен-нитрильного каучука с резольной и новолачной ФФС.

При исследовании образцов 0, Н15 и Р15 термомеханическим анализом установлено, что наибольшим модулем упругости обладает каучук, модифицированный новолачной ФФС. Резольные ФФС не совместимы с бутадиен-нитрильным каучуком и требуют введения уг-

ледородного радикала для лучшей совместимости.

Для продуктов вулканизации новолачными ФФС установлено, что модуль упругости увеличивается с ростом содержания, что свидетельствует об увеличении прочности композитов, и как результат, увеличении времени эксплуатации изделий на его основе.

Также стоит отметить, что фенольная вулканизация является эффективным методом отверждения каучуков для снижения жесткости полимерной матрицы термостойких композиционных материалов.

### Список источников

1. Колесников В.И., Казаков А.Т., Сергиенко В.П. и др. Влияние модифицирующих добавок к фрикционным материалам на структурные изменения в поверхностных слоях металлического контртела // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2009, № 8. С. 23–34.
2. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггс, М.П. Сих. М.: Мир, 1987. 600 с.
3. Колесников В.И., Сергиенко В.П., Сычев А.П., и др. Тепловые эффекты и структурные изменения материалов в маслоохлаждаемых фрикционных парах трения // Вестник машиностроения. 2007, № 9. С. 19–23.
4. Связующее для получения антифрикционных изделий, препрег и изделие, выполненное из него: патент 2313010 Российская Федерация / Фадеева В.М., Железина Г.Ф., Егорова Н.А., Кувшинов Н.П. заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ». – №2006122436/11; заявл. 26.06.2006; опубл. 20.12.2007, Бюл. № 35. 6 с.
5. *Phenolic resins: a century of progress* / Ed. L. Pilato. New York : Springer, 2010. 545 p.
6. Сементовская А.А. Вулканизация бутадиен-нитрильного каучука фенолоформальдегидными смолами. 1. Исследование механизма вулканизации методом инфракрасной спектроскопии // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т. 3, № 2. С. 64–69.
7. *Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы* / под ред. М.Л.Кербера. М.: Юрайт, 2019. 316 с.
8. Гончаров В.М. Принципы составления и оптимизации рецептур резиновых смесей. Красноярск: СибГТУ, 2002. 84 с.
9. *Большой справочник резинщика* / под ред. П. И. Захарченко, Ю.Л. Морозова. М.: Издательский центр Техинформ МАИ, 2012. Ч. 1. 744 с.

### Информация об авторах

**Бажов Евгений Алексеевич**, студент, химический факультет, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, Букирева, 15), Vazhov.Evgenei@yandex.ru

**Красновских Марина Павловна**, заведующий лабораторией термического анализа, кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, Букирева, 15), krasnovskih@yandex.ru

**Мокрушин Иван Геннадьевич**, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, Букирева, 15), mig@psu.ru

**Юнусов Руслан Иршатович**, руководитель отдела разработки и технической поддержки, ООО «Ресол» (119071, г. Москва, Ленинский пр-т., 15), yunusov.ri@gmail.com

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 14 ноября 2022 г; одобрена 1 декабря 2022 г; принята к публикации 7 декабря 2022 г.

### References

1. Kolesnikov, V.I., Kazakov, A.T., Sergienko, V.P. and Sychev, A.P. (2009) "Influence of modifying additives to friction materials on structural changes in the surface layers of a metal counterbody", *Friction and Lubrication in Machines and Mechanisms*, no. 8, pp. 23–34. (In Russ.).
2. Briggs, D. and Grant, J.T. (ed.) (1987) *Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Moscow, Mir. (In Russ.).
3. Kolesnikov, V.I., Sergienko, V.P., Sychev, A.P. and Kupreev, A.V. (2007) "Thermal effects and structural changes of materials in oil-cooled friction pairs of friction", *Vestnik mashinostroyeniya*, no. 9, pp. 19–23. (In Russ.)
4. Fadeeva, V.M., Zheleznina, G.F., Egorova, N.A. and Kuvshinov, N.P. (2006) *Svyazuyushcheye dlya polucheniya antifriktsionnykh izdeliy, prepreg i izdeliye, vypolnennoye iz nego* [Binder for obtaining antifric-tion products, prepreg and a product made of it], Russia, RU, pat. 2313010. (In Russ.).
5. Pilato L. (ed.) (2010) *Phenolic resins: a century of progress*, New York, Springer, 2010.
6. Sementovskaya, A.A. (2017) "Vulcanization of butadiene-nitrile rubber with phenol-formaldehyde re-sins. 1. Study of the vulcanization mechanism by infrared spectroscopy", *Polymer Materials and Technolo-gies*, vol. 3, no. 2, pp. 64–69. (In Russ.).
7. Kerber, M.L. (ed.) (2019) *Polymer processing technology. Physical and chemical processes*, Moscow, Yurayt. (In Russ.).
8. Goncharov, V.M. (2002) *Printsipy sostavleniya i optimizatsii retseptur rezinovykh smesey* [Principles of composing and optimizing formulations of rubber mixtures], Krasnoyarsk, Siberian State University. (In Russ.).
9. Zaharchenko, P.I. and Morozov, Yu.L. (ed.) (2012) *Bol'shoy spravochnik rezinshchika* [Big rubber band guide], Moscow, Tekhinform MAI. (In Russ.).

#### **Information about the authors**

**Evgeny A. Bazhov**, Student, Chemistry Faculty, Perm State University (15, Bukirev str., Perm, Russia, 614990), Bazhov.Evgenei@yandex.ru.

**Marina P. Krasnovskikh**, Head of Thermal analysis laboratory, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Security, Perm State University (15, Bukirev str., Perm, Russia, 614990), krasnovskih@yandex.ru.

**Ivan G. Mokrushin**, Candidate of Chemical Sciences, Associate professor, Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Security, Perm State University (15, Bukirev str., Perm, Russia, 614990), mig@psu.ru.

**Ruslan I. Yunusov**, Head of Product Development and Technical Support Department, LLC «Resol» (15, Leninsky prospekt, Moscow, Russia, 119071),yunusov.ri@gmail.com.

#### **Conflicts of interests**

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 14 November 2022; approved after reviewing 1 December 2022; accepted 7 December 2022.*