

ВЛИЯНИЕ СЛОИСТЫХ СИЛАКТОВ НА ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ СИЛОКСАНОВЫХ РЕЗИН

Ключевые слова: Слоистые силикаты, силиконовые резины, реологические свойства, вулканизационные свойства.

Изучено влияние малых добавок слоистых силикатов на вулканизационные и реологические свойства резин на основе силиконового каучука. Определены физико-механические показатели до и после старения при 250°C. Показано, что введение слоистого силиката не ведет к заметному изменению реологических и вулканизационных свойств силиконовых резин. В то же время введение слоистого силиката способствует увеличению стойкости к термическому старению.

Keywords: Layered silicates, silicone rubber, rheological properties, vulcanization properties.

The effect of small additions of layered silicates on the rheological properties and vulcanization of rubber based on silicone rubber was studied. Physical and mechanical properties before and after aging at 250°C was defined. Shown that the introduction of the layered silicate does not lead to a noticeable change in the rheological properties of siloxane and vulcanizing rubber. At the same time the introduction of the layered silicate increases resistance to thermal aging.

Введение

На сегодняшний день современное развитие науки и производства не мыслимо без нанокompозитов. Со всех сторон к ним имеется большой интерес. Нанокompозиционные материалы на основе различных биополимеров и полимеров с минеральными наполнителями достаточно широко распространены в природе. Наноразмерный масштаб частиц наполнителей различных биополимеров, образующих кости, перламутровые морские раковины, массив растений, панцири животных обеспечивает высокую прочность и пластичность материала. Каким же образом природа создает очень прочные материалы из белковых эластичных полимеров и хрупких минералов, таких как мел? Понимание основных принципов, лежащих в основе образования бионаноматериальных конструкций, будет эффективным инструментом при получении прочных и эластичных, дешевых и доступных материалов [1].

Существует четкое определение понятия нанокompозит – это такие композиционные материалы, матрицей которых являются полимеры, а наполнителем служат диспергированные в них частицы, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне. Выделяют 3 основных типа нанокompозитов: когда частица имеет размеры по всем направлениям менее 100 нм – сферические силикатные наночастицы, наночастицы металлов (каталитические системы и биодобавки); когда частица наноразмерна в 2 направлениях – углеродные нанотрубки (полупроводниковые материалы); 3 тип частиц характеризуется только 1 размером в нанометровом диапазоне. Частицы наполнителей имеют форму листов толщиной несколько нм и поперечными размерами до нескольких микрон. Композиты, имеющие наполнитель такого типа, называют полимер-слоистыми или полимер-силикатными нанокompозитами. Возможность объединения физико-химических свойств наполнителей и высокомолекулярных веществ заключается во

взаимном диспергировании слоистых силикатов и макромолекул. При этом необходимо, чтобы молекулы полимеров проникали между отдельными силикатными слоями, создавая подобие сетки, по сути, подражая многим природным объектам. Основным методом исследования структуры полимер-силикатных композитов является рентгеноструктурный анализ (РСА), при помощи которого можно определить межпакетное расстояние в глине по формуле Вульфа-Брегга. Интеркаляция полимерных цепей обычно приводит к увеличению пространства между силикатными пластинами глинистого минерала, на рентгенограмме наблюдаются четко выраженные базальные рефлексы глины. Однако в реальности в композите существуют несколько видов структур, и для определения истинной структуры следует пользоваться данными просвечивающей электронной микроскопии. Для исследования структуры НК используют также инфракрасную спектроскопию. О степени эксфолиации судят по изменению реологических свойств, когда может происходить уменьшение относительной вязкости. Однако такие изменения наблюдаются не у всех полимеров.

Композиционные материалы на основе полимеров и слоистых силикатов обладают более совершенными свойствами по сравнению с другими полимерными композиционными материалами. Это и высокие физико-механические свойства, термостойкость, газобарьерные и огнестойкие свойства [2-4]. Ранее [5] было продемонстрировано, что в силиконовых резинах при введении в них модифицированных слоистых силикатов – органобентонитов – происходит увеличение термостойкости, которое выражается в увеличении температуры начала деструкции и сохранении физико-механических свойств после старения. Эффективность органобентонитов как термостойких добавок сопоставлялась с действием известных термостабилизаторов [6, 7].

На сегодняшний день разработано большое количество марок силиконовых резин. Их всех объединяет необходимость использования усиливающего наполнителя, которым, как правило, является диоксид кремния [8].

Цель настоящей работы – изучить влияние слоистых силикатов на вулканизационные и реологические свойства резин на основе силоксанового каучука.

В качестве модифицированных слоистых силикатов использован Cloisite 30B – добавка для полимеров производства Southern Clay prod. (США).

Экспериментальная часть

Смеси были приготовлены в лабораторном смесителе. Вулканизирующий агент был введен на вальцах. Образцы для испытаний в форме пластин обычно вулканизуют в прессе при 120°C, давлении не менее 3.5 МПа в течение 10 минут. Испытания физико-механических показателей и твердости проводят согласно ГОСТ 270-75 и ГОСТ 263-75 соответственно.

Изучение эффективной вязкости проводилось на капиллярном вискозиметре МРТ Монсанто при температуре 100°C.

Вулканизационные характеристики определялись при помощи вибрационного реометра Монсанто-100s при 120°C в течение 12 мин.

Обсуждение результатов

Состав исследованных резиновых смесей представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав исследованных резин

Компонент	Содержание, м. ч.
Каучук СКТВ _ш	100
Аэросил А-200	45
Силоксандиол НД-8	10
Cloisite 30B	1,25-13 (1-10%мас.)
2,4-дихлорбензоилпероксид	0,5-3

С целью изучения реологических свойств у резин, содержащих разное количество Cloisite 30B, были сняты кривые течения (рис. 1).

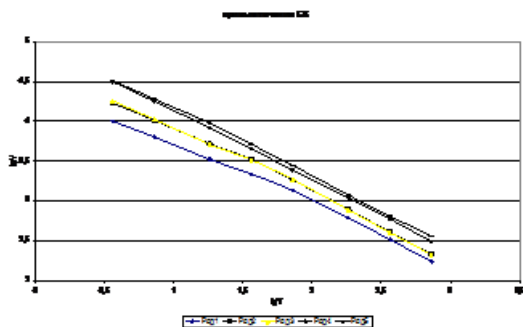


Рис. 1 - Зависимость логарифма эффективной вязкости от логарифма скорости сдвига силиконовых резиновых смесей, содержащих Cloisite 30B: Ряд 1 – контрольный образец, Ряд 2 – образец с 1%мас. Cloisite 30B, Ряд 3 – образец с 3%мас. Cloisite 30B, Ряд 4 – образец с 5%мас. Cloisite 30B, Ряд 5 – образец с 10%мас. Cloisite 30B

Сравнение кривых течения резиновых смесей с добавкой для полимеров Cloisite 30B с разной концентрацией показывает, что при небольших скоростях сдвига образцы с большей концентрацией являются более вязкими, что характерно для подобных композитов. Причем увеличение вязкости наблюдается уже при концентрации 1%мас. Cloisite 30B. При небольших концентрациях (1, 3%мас. Cloisite 30B) видно наложение кривых течения.

С увеличением скорости сдвига значение вязкости у всех образцов снижается и становится близким. Характер зависимостей для всех образцов одинаков. Таким образом, силиконовые резины со слоистыми силикатами не имеют аномалий вязкости. Установить степень эксфолиации частиц силиката в таких полимерах не удастся.

С целью подбора оптимального количества вулканизирующего агента были исследованы вулканизационные характеристики резин (таблица 2), наиболее важными из которых являются оптимальное время вулканизации (t_{90}) и скорость вулканизации (R_v). В качестве вулканизирующего агента использовали 2,4-дихлорбензоилпероксид (2,4-ДХБ). При этом менялось только содержание вулканизирующего агента, а концентрация силиката оставалась прежней и составляет 3%мас. У резины с Cloisite30B с увеличением концентрации 2,4-ДХБ нет четкой зависимости значений t_{90} и R_v от его содержания. Следовательно, добавка ни коем образом не ухудшает вулканизационные показатели. Оптимальным можно считать значение 2,4-ДХБ 1.5 м.ч. на 100м.ч. каучука. Даже если при этом наблюдается наименьшая скорость и наибольшее время вулканизации, то это практически не отличается от условий вулканизации образцов для испытаний.

Таблица 2 – Значения вулканизационных характеристик силиконовых резин

2,4-ДХБ м.ч.	$M_{мин}$ Н*	$M_{макс}$ Н*	ΔM Н*	M_{90} Н*м	t_s , ми	t_{90} , ми	R_v , мин ⁻¹
0.5	9	9	0	9	—	—	—
1.0	13	27	14	25.6	1	5.5	22.2
1.5	34	68	34	64.6	0.4	10.4	10
2.0	26	80	54	74.6	0.2	5.1	20.4
3.0	11	41	30	38	0.4	9.8	10.6

Как это отражается на свойствах резин? Были также исследованы физико-механические свойства резин как до, так и после старения при температуре 250°C.

На рисунках 2 и 3 представлены зависимости условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве соответственно. Как видно из рисунка 2 прочность образцов при введении небольшой концентрации глины немного возрастает и до 5%мас. практически не меняется. При дальнейшем увеличении концентрации глины идет резкое падение прочности. Таким образом, оптимальной является концентрация до 5%мас.

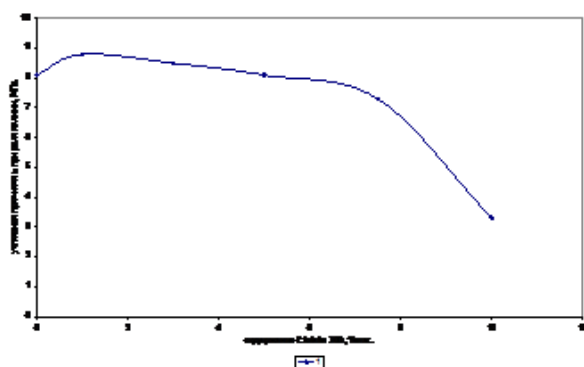


Рис. 2 - Зависимость условной прочности при растяжении от содержания Cloisite 30B

Относительное удлинение находится в пределах 500-600% вплоть до концентрации Cloisite 30B 4%мас. Это удлинение является оптимальным. В дальнейшем – идет его рост (рис. 3).

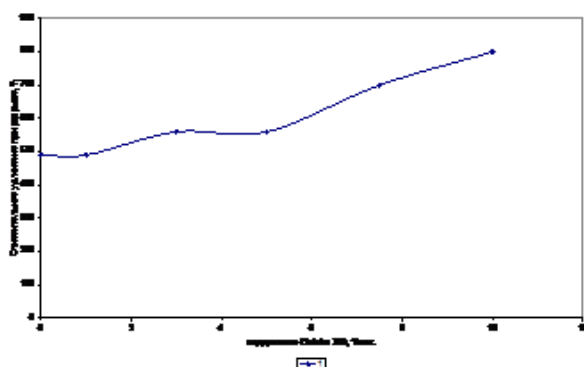


Рис. 3 - Зависимость относительного удлинения при разрыве от содержания Cloisite 30B

Эти же образцы после суточного старения (рисунок 4) обнаруживают, что при отсутствии глины происходит разрушение. Контрольные образцы не могут выдержать температуры 250°C без применения термостабилизатора. Образцы с Cloisite 30B сохранили прочностные свойства после выдержки при этой температуре. Наиболее высокие значения наблюдаются при концентрации глины 1 – 5%мас. Далее происходит падение прочности.

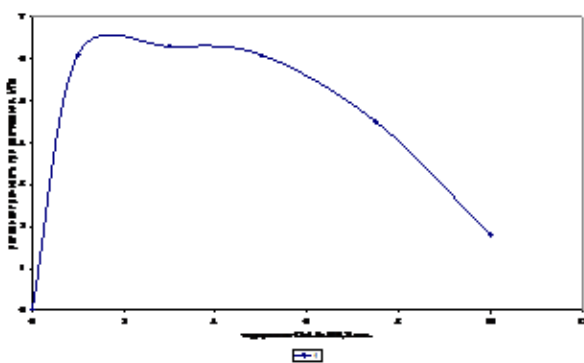


Рис. 4 - Зависимость условной прочности при растяжении после суточного старения при 250°C от содержания Cloisite 30B

Относительное удлинение после старения возрастет с увеличением концентрации Cloisite 30B с 290 до 500%. Следовательно, образцы сохраняют эластичные свойства. Однако при концентрации Cloisite 30B более 5%мас. наблюдается ухудшение прочностных показателей.

Образцы резин, содержащие органоглины, способны выдерживать и температуру в 300°C.

В результате проведенных исследований по разработке силоксановых резин с модифицированными слоистыми силикатами получены закономерности влияния модифицированных слоистых на реологические и вулканизационные свойства резин. Данные закономерности справедливы и для резин на основе силоксановых каучуков с более высоким содержанием винильных групп, например, для СКТВ-1, а также для других усиливающих наполнителей, как активных (аэросил А-300, аэросил А-380), так и неактивных (белая сажа). В резинах могут быть применены различные виды вулканизующих агентов. Это позволяет сделать вывод, что применение слоистых силикатов не нарушает технологию производства силоксановых резин. Данные результаты можно учитывать при подборе рецептуры и выпуске опытных партий, где не требуется применение структурных методов исследования. Если слоистые силикаты эффективны для неполярных полимеров, как силоксаны, уже на стадии переработки, то они будут эффективны и для других полимеров на стадии полимеризации. Это могут быть поликарбонаты. Тем более что силикаты хорошо набухают в различных мономерах. Они могут также действовать как компатибилизаторы в смесях полимеров.

Заключение

Таким образом, изучены зависимости реологических и вулканизационных свойств силоксановых резин от содержания слоистого силиката. Сравнение закономерностей свойств образцов резин с Cloisite30B показывает, что резина со слоистым силикатом обладает теми же свойствами, что и без него. При этом не ухудшается перерабатываемость резин и их способность к вулканизации. Органоглины являются также более дешевыми наполнителями, чем коллоидный диоксид кремния. Они способствуют повышению термостойкости.

Литература

1. Бахов, Ф. Н. Формирование органофильных слоев на Na⁺-монтмориллоните и влияние их структуры на совместимость полиолефинов с наполнителями в нанокompозитах: дис.: канд. хим. наук: 02.00.06 / Ф. Н. Бахов. – М., 2007. – 182с.
2. Giannelis, E. P. Polymer layered silicate nanocomposites / E.P. Giannelis // Advanced materials, 1996. – V. 8. – P. 29–35.
3. Wang, K. H. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites / K. H. Wang, M. H.

- Choi, C. M. Koo, Y. S. Choi, I. J. Chung // Polymer, 2001. – V. 42. – P. 9819 – 9826.
4. Alexander, M. Polymer layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials / M. Alexander, Ph. Dubois // Mater. Sci. and Eng., 2000. – V. 28. – P. 1–63.
5. Ибрагимов, М. А. Повышение термостойкости силоксановых резин органоглиной монтмориллонитового типа / В. П. Архиреев, М. А. Ибрагимов, Ф. А. Трофимова, М. И. Демидова, А. В. Корнилов, Л. В. Трофимов, Г. Г. Исламова, М. И. Валитов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – №7. – С. 1196 – 1200.
6. Ибрагимов, М. А. Исследование эффективности действия термостабилизаторов силоксановых резин / В. П. Архиреев, М. А. Ибрагимов, М. И. Демидова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №1. – С. 234 – 237.
7. Ибрагимов, М. А. Влияние ингредиентов резиновых смесей на свойства силоксановых резин со слоистыми силикатами / В. П. Архиреев, М. А. Ибрагимов, М. И. Демидова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №6. – С. 198 – 203.
8. Соболевский, М. В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М. В. Соболевский, О. А. Музовская, С. С. Попелева. – М.: Химия, 1975. – 296с.

© М. А. Ибрагимов – канд. техн. наук, асс. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, ibragimovmarat2008@yandex.ru;
В. П. Архиреев – д-р техн. наук, проф.