

К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, С. И. Вольфсон

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КАУЧУК – ТИОКОЛ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, полисульфидные олигомеры, адгезия, низкотемпературная вулканизация.

Было проведено исследование влияния соотношения каучук-тиокол на свойства композиций низкотемпературной вулканизации на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Key words: nitrile rubber, thiokol, adhesion, low cure.

It was studied the effect of the ratio-thiokol on properties of low-temperature curing composition based on butadiene-nitrile rubber.

Процесс изготовления резин на основе бутадиен-нитрильного каучука характеризуется повышенным теплообразованием, а введение полисульфидных олигомеров в композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука может существенно снизить жесткость и вязкость резиновых смесей при переработке, а в дальнейшем при вулканизации возможно образование структуры типа «сетка в сетке», то есть, в данном случае тиокол играет роль временного пластификатора [1-3].

Поскольку жидкие каучуки по строению основных мономерных звеньев аналогичны обычным полимерам, они способны совмещаться и совулканизоваться с известными типами высокомолекулярных каучуков. Это открывает широкие возможности для варьирования свойств эластомерных композиций. В отечественной промышленности производство данного класса материалов развито слабо, композиционные материалы закупаются за рубежом. Таким образом, разработка конкурентно способной продукции на базе отечественного сырья является актуальной задачей.

Было исследовано влияние соотношения в смеси тиокола и бутадиен-нитрильного каучука, температуры процесса на скорость вулканизации, упруго-прочностные характеристики и параметры вулканизационной сетки композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

В качестве объектов исследования были каучуки БНКС-40АМН (ТУ 38.30313-2006) производства ОАО «Красноярский завод синтетического каучука», жидкий полисульфидный полимер марки НВБ-2. В качестве структурирующих агентов были использованы п-хинондиоксид (п-ХДО) (ТУ-6-02-945-84) в сочетании с диоксидом марганца (ТУ 6-09-01-775-90), тиурамом.

В проведенных ранее работах [4] исследовалась кинетика вулканизации в диапазоне температур от 100 до 150 °С на основании данных реограмм, полученных на реометре «Monsanto». В ходе анализа было выявлено, что для композиций на основе каучука марки БНКС-40 наиболее медленно процесс вулканизации протекает при температурах 100 - 110 °С. Параметр t_{50} составляет, как правило, 50-80% от времени оптимума вулканизации. Однако при дальнейшем повышении температуры эта разница становится не столь значительной и t_{50} составляет уже 30-50% от времени оптимума вулканизации.

Как было показано ранее, скорость вулканизации композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука с тиоколом существенно зависит от соотношения компонентов в системе. Поэтому представлялось важным количественно оценить упруго - прочностные свойства и параметры вулканизационной сетки исследуемых композиций в зависимости от типа бутадиен-нитрильного каучука в его соотношения с тиоколом. В представленной работе плотность цепей вулканизационной сетки рассчитывали по данным равновесного набухания образцов в диоксане, по уравнению Флори-Рейнера.

В таблице 1 представлены упруго-прочностные свойства и характеристики вулканизационной сетки ненаполненных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука марки и БНКС-40 и их смесей с тиоколом.

Таблица 1 - Упруго-прочностные свойства и характеристики вулканизационной сетки ненаполненных композиций на основе каучуков БНКС-40 и их смесей с тиоколом

Композиция, соотношение БНКС/тиокол, %	$V_{хим}$, моль/см ³ * 10 ⁻⁵	Доля гель фракции, %	$\epsilon_{отн}$ %	σ , МПа, 100%	$\sigma_{разр}$, МПа
100/0	1,73	89,5	580	0,76	4,58
90/10	0,85	75,4	870	0,65	3,81
80/20	1,58	86	700	0,87	2,9
70/30	1,84	91,3	600	0,88	2,59
60/40	1,98	82,1	550	0,71	2,38

Как видно из таблицы 1 с увеличением содержания тиокола наблюдается существенное улучшение прочностных свойств композиций. Следует отметить, что также увеличиваются показатели плотности цепей сетки, происходит увеличение доли гель фракции, что возможно обусловлено образованием более плотной вулканизационной сетки. Однако при увеличении содержания тиокола в композиции до 60 % наблюдается снижение плотности вулканизационной сетки, что возможно обусловлено

и его низкой молекулярной массой и соответственно его вкладом в общую вулканизационную сетку.

Последнее время наблюдается устойчивое увеличение спроса на композиционные материалы, обладающие способностью работать в режиме высочайших динамических нагрузок при различных условиях эксплуатации. Очевидно, что выполнение вышеуказанных требований не представляется возможным без высокоэффективного крепления резин к металлу и стабильности такого рода адгезионных соединений. Эффективным методом улучшения адгезионных свойств является химическая модификация [5]. Поэтому представлялось актуальным оценить адгезионные показатели композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука при варьировании соотношения тиокол-каучук. В данной части работы использовался тот же рецептурный состав композиции.

В таблице 2 представлены адгезионные показатели композиции к различным субстратам (сталь, дюраль, резина).

Таблица 2 – Адгезионные показатели композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола к различным субстратам (сталь, дюраль, резина)

Композиция, соотношение БНКС/тиокол, %	Прочность при отрыве, МПа*		Прочность при сдвиге, МПа*	Прочность при отслаивании, кН/м*
	Сталь	Дюраль		
100/0	0,2	0,2	0,1	0,12
90/10	0,8	0,4	0,2	0,3
80/20	0,1	0,1	0,1	0,1
70/30	0,5	0,3	0,07	0,08
60/40	0,2	0,3	0,1	0,06

* Адгезионный характер отрыва.

Из представленных данных видно, что максимальной адгезией к субстратам обладают эластомерные композиции с соотношением каучук/тиокол 90/10. Установлено, что данная композиция повышает адгезионные показатели к стали в 4 раза, к дюралю в 2 раза и резине в 2 раза. Дальнейшее увеличение содержания тиокола в смеси приводит к снижению адгезионных характеристик. В данном случае тиокол перестает выполнять роль модифицирующей добавки и выступает в качестве пластификатора.

Таким образом, в представленной работе была исследована кинетика вулканизации композиций низкотемпературной вулканизации на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола, оценены упруго-прочностные свойства и структура вулканизационной сетки. Выявлено, что по мере увеличения содержания тиокола в композиции скорость вулканизации увеличивается. Установлено, что введение тиокола в композиции на основе бутадиен-нитрильных каучуков способствует улучшению их эластических характеристик. Показано, что максимальной адгезией к субстратам обладают эластомерные композиции с соотношением бутадиен-нитрильный каучук/тиокол 90/10. Полученные результаты свидетельствуют, что данная композиция повышает адгезионные показатели к стали в 4 раза, к дюралю в 2 раза и резине в 2 раза.

Литература

1. Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического каучука / П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, 2-е изд. пер. Л: Химия, 1975. -69 с.
2. Межиковский С. М. Принципы регулирования структуры и свойств вулканизатов, формирующихся при «химическом» отверждении реакционноспособных каучук-олигомерных систем / С. М. Межиковский // Каучук и резина.- 1985.- №11-с.40-57.
3. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин.- Казань: БИК «Дом печати», 2004.- 446 с.
4. Слободкина К. Н. Особенности вулканизации и упруго-прочностные свойства композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, Р. Ф. Сираева, С. И. Вольфсон // Вестник Казан. технол. ун-та.- 2011. - №14.
5. Слободкина К. Н. Адгезионные характеристики композиций на основе К. Н. бутадиен-нитрильного каучука модифицированного винилтриэтоксисиланом / Слободкина, Т. В Макаров, С. И. Вольфсон // Вестник Казан. технол. ун-та.- 2012. - №9