

Л. А. Минибаева, Л. И. Муртазина, Р. Ю. Галимзянова,
Ю. Н. Хакимуллин

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НЕОТВЕРЖДАЕМЫХ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, карбонат кальция, герметик, прочность, относительное удлинение.

Изучено влияние содержания, дисперсности и полярности поверхности карбоната кальция на деформационно-прочностные свойства наполненных неотверждаемых герметиков типа hot melt на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Keywords: butadiene-nitrile rubber, calcium carbonate, seal, strength, elongation.

The influence of containing dispersion and polarity on calcium carbonate surface on deformation and strength properties of the filler incongealable sealing type of hot melt based on butadiene-nitrile rubber is studied.

Появление новых и модификация существующих наполнителей предоставляет широкий диапазон возможностей для улучшения свойств полимерных композиций. Одним из широко используемых наполнителей при производстве герметизирующих материалов на основе полимеров, благодаря большим природным запасам сырья, низкой стоимости, хорошей смачиваемости ингредиентами композиций, низкой твердости, стабильности свойств в широком интервале температур, является карбонат кальция. В настоящее время карбонатные наполнители получают тремя способами:

1. Выработка меловых карьеров осадочного происхождения с последующим измельчением, очисткой и возможной гидрофобизацией;

2. Выработка кальцитовых карьеров метаморфического происхождения (месторождения мраморных пород) с последующим измельчением, очисткой и возможной гидрофобизацией (микрокальциты);

3. Искусственное получение путем химического осаждения – химически осажденный карбонат кальция [1].

Известно, что природный карбонат кальция меловых карьеров ввиду его небольшой удельной поверхности, и отсутствия на его поверхности группировок способных образовать физические и химические связи с эластомерами относятся к неактивным наполнителям. Однако в связи с возможностью в настоящее время получения высокодисперсных сортов карбонатных наполнителей, вплоть до наноразмера существенно увеличивается площадь контакта, что переводит карбонат кальция в разряд усиливающих наполнителей [2-4].

В ряде работ было отмечено существенное влияние полярности наполнителя и полярности полимерного связующего на свойства полимерных композиций на основе полисульфидных олигомеров [5, 6].

Неотверждаемые герметики, как правило, содержат в своем составе более 50% наполнителей, поэтому влияние наполнителей на технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства

может быть значительным. Например, было установлено, что прочность и вязкость неотверждаемых герметиков на основе неполярных эластомеров возрастает с увеличением содержания и дисперсности карбоната кальция, и наиболее эффективными с точки зрения повышения прочности являются гидрофобизированные наполнители; с повышением полярности полимеров большую эффективность проявляет необработанный природный карбонат кальция (негидрофобизированный), что связано со сближением полярностей поверхности полимера и наполнителя [7].

Целью данной работы была оценка влияния содержания и полярности поверхности карбонатных наполнителей различной природы на деформационно-прочностные свойства неотверждаемых герметиков типа hot melt на основе бутадиен-нитрильных каучуков БНК-18 (содержание акрилонитрила 17-20%) или БНК-40 (с содержанием акрилонитрила 36-40%).

Использовались следующие наполнители:

1. Природный карбонат кальция меловых карьеров марки МТД-2 (Белгородского месторождения), средний размер частиц 20 мкм;

2. Микрокальцит марки Омукарб 5КА, производство Омуа, средний размер частиц 5 мкм;

3. Микрокальцит марки Омукарб 2КА, производство Омуа, средний размер частиц 2 мкм;

4. Химически осажденный карбонат кальция марки Winnofil SPT, производство Solvay Chemicals, Inc., средний размер частиц 0,05 мкм.

Все мела, за исключением Winnofil SPT негидрофобизированы и обладают полярной поверхностью [2]. Winnofil SPT в результате гидрофобизации имеет неполярную поверхность.

Изучение влияния наполнителей на деформационно-прочностные свойства неотверждаемых герметиков проводилось в композициях следующего состава: БНК – 100 мас.ч., диоктилфталат (ДОФ) – 20 мас.ч., октилфенолформальдегидная смола марки SP-1045 (АФФС) (30 мас.ч.), сополимер этилена с винилацетатом, с содержанием винилацетата 28%, марки 11808-340 (СЭВА) – 50 мас.ч.

Основными факторами повышения прочности полимерных композиций при введении наполнителей являются: размер частиц (дисперсность) и образование развитой межфазной поверхности в результате высокой смачиваемости полимером поверхности наполнителя. Следует также отметить, что большое значение имеет уровень межмолекулярных взаимодействий в полимере (его полярность) – чем он больше, тем слабее эффекты усиления при введении наполнителей [8]. Суммарным проявлением влияния трех этих факторов и являются наблюдаемые эффекты изменения прочностных свойств в полимерных композициях при введении наполнителей. С учетом этого и рассматривались результаты исследований представленные ниже.

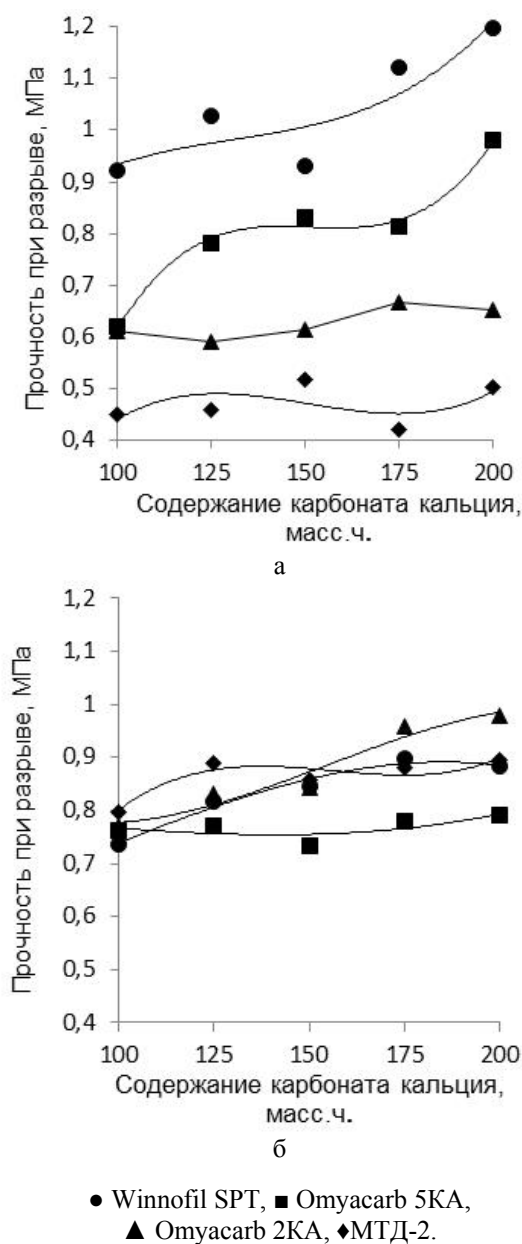
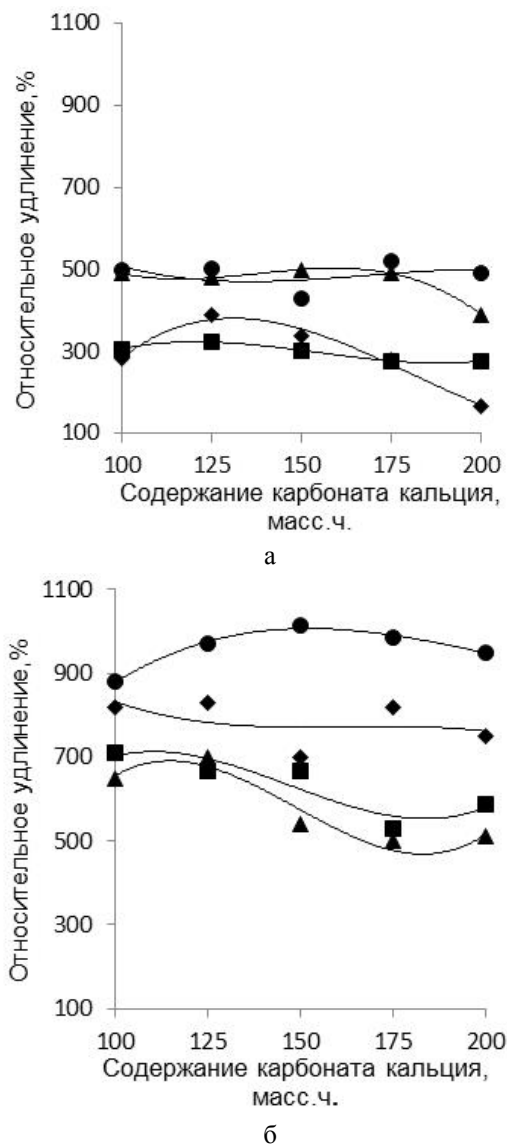


Рис. 1 – Влияние содержания и дисперсности наполнителей на когезионную прочность неотверждаемых композиций с БНК-18 (а) и БНК-40 (б)

На рисунке 1 и 2 представлено влияние содержания и дисперсности наполнителей на когезионную прочность и относительное удлинение неотверждаемых композиций на основе БНК-18 (а) и БНК-40 (б).



● Winnofil SPT, ■ Omyacarb 5KA, ▲ Omyacarb 2KA, ♦ МТД-2.

Рис. 2 – Влияние содержания и дисперсности наполнителей на относительное удлинение неотверждаемых композиций с БНК-18 (а) и БНК-40 (б)

Анализ результатов влияния наполнителей на деформационно-прочностные свойства неотверждаемых герметиков на основе бутадиен-нитрильных каучуков показал, что независимо от полярности каучука максимальный уровень свойств наблюдается при использовании гидрофобизированного химически осажденного карбоната кальция, что можно связать с его высокой дисперсностью значительно превышающей дисперсность остальных марок карбоната кальция и образованием большой межфазной поверхности.

Для герметиков на основе менее полярного каучука БНК-18 (параметр растворимости 17,0-17,2 (МДж/м³)^{0,5}) наблюдается прямая зависимость повышения прочности с увеличением дисперсности наполнителя и более широкий диапазон изменения ее значений по сравнению с более полярным каучуком БНК-40. Нужно отметить, что повышение прочности в герметиках на основе малополярного каучука происходит с уменьшением полярности поверхности наполнителя.

Для герметиков на основе более полярного каучука БНК-40 (параметр растворимости 18,7-19,1 (МДж/м³)^{0,5}) эффекты повышения прочности связанные с повышением дисперсности наполнителя существенно ослабевают и в большей степени проявляется влияние полярности наполнителя на прочность герметика. Герметики с мелом МТД-2 несмотря на его самую низкую дисперсность имеют самую высокую прочность. Следует также отметить, что более высокая прочность герметиков на основе БНК-40 по сравнению с БНК-18 прежде всего связана с когезионной прочностью самого каучука.

Интересные зависимости наблюдаются при оценке относительного удлинения герметиков. В целом для герметиков на основе БНК-18 максимальный уровень относительного удлинения составляет 500%, который достигается при использовании высокодисперсных марок карбоната кальция с неполярной поверхностью. Для герметиков на основе БНК-40 (с любым наполнителем) относительное удлинение выше.

Так, например, для композиций с карбонатом кальция марки Winnofil SPT, при переходе от менее полярного каучука БНК-18 к более полярному БНК-40, относительное удлинение увеличивается в 2 раза и колеблется в интервале 850-900%. Существенное повышение относительного удлинения герметиков на основе БНК-40, наблюдается и для природного карбоната кальция МТД-2, даже, несмотря на его низкую дисперсность. Значительно более высокие значения относительного удлинения для герметиков на основе БНК-40, по сравнению с герметиком на основе менее полярного каучука БНК-18, можно связать с тем, что в первом случае образуется более развитая межфазная поверхность между каучуком и наполнителем, и в этом случае в процессе

деформирования герметика высокоэластические свойства каучука реализуются в большей степени.

Таким образом, в композициях на основе неполярного каучука когезионная прочность неотверждаемых герметиков возрастает с увеличением дисперсности и уменьшением полярности поверхности карбоната кальция. В композициях на основе неполярного каучука наиболее эффективными является гидрофобизированный карбонат кальция. С повышением полярности каучука наблюдается повышение эластичности композиций, большую эффективность проявляет необработанный природный карбонат кальция (негидрофобизированный), что связано со сближением полярностей поверхности полимера и наполнителя

Литература

- 1 Обзор рынка карбоната кальция природного тонкодисперсного (мел, микрокальцит, GCC) в СНГ / INFOMINE Research Group // Издание 3-е, доп. и перераб., Москва. – 179 с
- 2 Кац, Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г.С. Кац, Д.В. Милевски // Справочное пособие: пер. с англ. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
- 3 Мамбиш, С.Е. Карбонаты кальция в полиолефинах / С.Е. Мамбиш // Пластические массы, № 5, 2008. – С. 3-6.
- 4 Edward M. Petrie, Polyisobutylene as a Base Polymer and Modifier for Adhesives and Sealants /www.specialchem4adhesives.com.
- 5 Курбангалеева, А.Р. Влияние мела на эксплуатационные свойства герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира / А.Р. Курбангалеева, И.А. Петлин, П.П. Суханов, А.И. Куркин, Ю.Н. Хакимуллин // Вестник Казанского технологического университета (Вестник технологического университета), Казань, КНИТУ, 2011г., № 15. – С. 124-128.
- 6 Курбангалеева, А.Р. Влияние дисперсности и содержания мела на свойства герметиков на основе жидкого тиокола / А.Р. Курбангалеева, Р.И. Зарипов, А.И. Куркин, Ю.Н. Хакимуллин // Вестник Казанского технологического университета (Вестник технологического университета) Казань, КГТУ, 2010 г., №6. – С. 225-230.
7. Перова М.С. Модифицированные герметики на основе бутилкаучука неотверждаемого и отверждаемого типа: дис. ... канд. тех. наук. Казан. гос. технолог. университет, Казань, 2011.
8. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов // Изд-во «Химия», 1977. – 304 с.