

Н. А. Охотина, О. А. Кузнецова, Б. Ф. Кашшапов,
Е. В. Новикова

ДИНАМИЧЕСКИ ВУЛКАНИЗОВАННЫЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, поливинилхлорид, сера, динамическая вулканизация.

Представлена информация о влиянии дозировки вулканизирующего агента на свойства динамически вулканизованных термоэластопластов на основе бутадиен-нитрильного каучука и поливинилхлорида.

Keywords: nitrile butadiene rubber, poly(vinylchloride), sulfur, dynamic curing.

Paper contains information about the influence of curing agent concentration on the properties of dynamically vulcanized thermoplastic elastomers based on poly(vinylchloride) and nitrile butadiene rubber.

Динамическая вулканизация играет большую роль в технологии термоэластопластичных материалов (ТЭП), так как позволяет производить термопластичные вулканизаты, которые по внешнему виду и эксплуатационным свойствам аналогичны эластомерам (ДТЭП) [1-8].

Наибольший интерес представляют ТЭП, полученные на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука (БНК), поскольку они позволяют получать материалы, устойчивые к действию масел, топлив и других подобных материалов [9-11].

Известно, что повышенную маслостойкость, в том числе и к действию горячих масел, проявляют динамически вулканизованные термоэластопласты на основе эпоксицированного натурального каучука и поливинилхлорида (ПВХ), бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена [12-13].

Резины на основе БНК и ПВХ известны давно, поскольку полярная природа обоих полимеров позволяла получать совместимые композиции с удовлетворительными прочностными свойствами и новыми специальными свойствами. Так, добавка ПВХ к резиновым смесям на основе БНК позволяла повысить химическую стойкость резин, в том числе и к действию озона, стойкость к термостарению и действию абразивных веществ. Добавка БНК к композициям на основе ПВХ для изоляции проводов и кабелей повышала их маслостойкость за счет пластифицирующего действия каучука в отношении ПВХ.

Начало группе новых материалов, получивших название термоэластопласты, также положили смеси на основе ПВХ и БНК, причем в дальнейшем были изучены как смесевые, так и динамически вулканизованные термоэластопласты. При получении динамически вулканизованных термоэластопластов для вулканизации каучуковой фазы использовались серно-ускорительные системы различного состава, но поскольку смесевые композиции БНК и ПВХ достаточно жестки, для вулканизации рекомендованы полужесткие вулканизирующие системы с невысокими дозировками серы и ускорителей [14-15].

В настоящей работе было изучено влияние концентрации вулканизирующей группы на динамическую вулканизацию композиций на основе 70 мас. ч. ПВХ и 30 мас. ч. бутадиен-нитрильного каучука

БНКС-18 и влияние дополнительной термической обработки на механические свойства и маслостойкость ДТЭП.

Динамически вулканизованные термоэластопласты были получены смесительной камере пластикордера Брабендер при температуре 150°C и скорости вращения роторов 50 об/мин. Для вулканизации каучуковой матрицы использовалась вулканизирующая система на основе серы и двух ускорителей – дибензтиазолилдисульфид (ДБТД, альтакс) и тетраметилтиурамдисульфида (тиурам Д). Комбинация ускорителей этих двух классов обеспечивает достаточную эластичность и повышение термической стабильности и стойкости композиций к термоокислительному старению.

Дозировка серы изменялась от 0 до 1 % относительно содержания каучука БНКС-18, то есть в количестве 0,0; 0,06; 0,12; 0,18; 0,24 и 0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. полимерной фазы. Пропорционально изменялось и содержание ускорителей.

Поскольку первым свидетельством протекания процесса динамической вулканизации каучуковой фазы является увеличение величины крутящего момента после ввода вулканизирующей группы, эта величина может служить оценкой степени вулканизации и должна изменяться с увеличением содержания серы. В табл.1 приведена зависимость величин крутящего момента, полученных из пластограмм в конце смешения, от дозировки серы в составе ДТЭП.

Таблица 1 – Зависимость величины крутящего момента от содержания серы в составе ДТЭП на основе ПВХ и БНК

Содержание серы, мас. ч	0	0,06	0,12	0,18	0,24	0,3
Крутящий момент, дН·м	12	13	14	15,5	17	19

Из данных табл. 1 видно, что значения крутящего момента в конце смешения повышаются с увеличением содержания вулканизирующего агента, что связано с повышением степени вулканизации, то есть с формированием структуры сетки, которая придает композициям жесткость и прочность и мо-

жет повысить маслостойкость композиций на основе ПВХ и БНК.

Для оценки влияния степени вулканизации на набухание образцы ДТЭП были выдержаны в моторном масле как при нормальной температуре (23 °С), так и при 100°С в течение 70 часов (рис. 1).

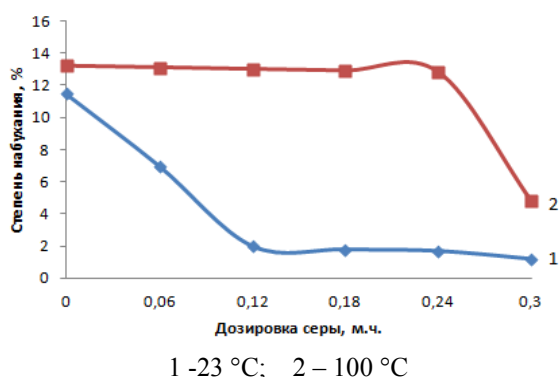


Рис. 1 – Влияние дозировки серы на степень набухания образцов ДТЭП на основе ПВХ и БНК-18

Как следует из рис. 1, при комнатной температуре наблюдается резкое снижение степени набухания при введении небольших количеств серы (до 0,12 мас. ч.), однако, при более высоких концентрациях серы скорость снижения уменьшается. Это объясняется тем, что при возрастании числа поперечных связей, то есть при повышении степени вулканизации, молекулярная масса между двумя соседними сшивками снижается, что замедляет диффузию растворителя в смесь и приводит к снижению набухания с увеличением дозировки серы.

После выдержки в масле при 100 °С скорость снижения степени набухания с повышением концентрации серы относительно невысока, что можно объяснить образованием дополнительных поперечных связей в фазе БНК в процессе длительной выдержки при повышенной температуре. Следовательно, можно говорить о продолжении процесса вулканизации. При достаточно высокой концентрации серы (около 0,2 мас. ч.) достигается предельное сшивание и степень набухания резко снижается.

Для оценки влияния степени вулканизации каучуковой фазы на физико-механические свойства полученных композиций были проведены испытания образцов на разрывной машине РМИ-250 при скорости растяжения 500 мм/ мин. Испытаниям подвергались 4 группы образцов:

- образцы исходных ДТЭП;
- образцы ДТЭП, набухавшие в масле при комнатной температуре в течение 70 ч;
- образцы ДТЭП, выдержанные в термощкафу при 100 °С в течение 70 ч;
- образцы ДТЭП, набухавшие в масле при 100 °С в течение 70 ч.

На рис. 2 приведены зависимости условной прочности при разрыве от содержания серы и условий предварительной выдержки образцов в разных средах. Образцы, подвергнутые воздействию масла,

имеют более низкую прочность при разрыве, чем образцы, выдержанные на воздухе, при той же продолжительности воздействия. При этом практически идентичные значения разрывной прочности для

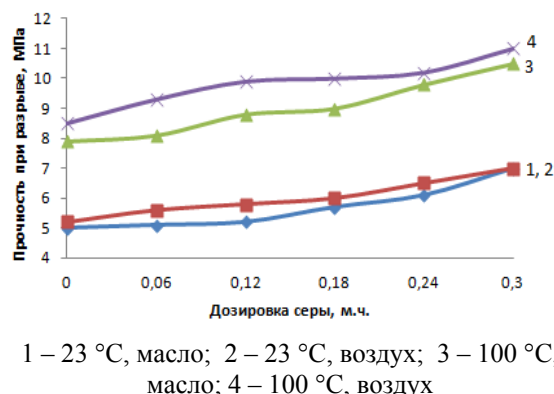


Рис. 2 – Влияние концентрации серы на прочность при разрыве ДТЭП на основе ПВХ и БНК-18 при различных условиях

образцов, выдерживаемых на воздухе и набухавших в масле, означают, что нет значительной разницы в микроструктуре материалов. Близость свойств сшитых и несшитых композиций, выдержанных на воздухе и в масле, говорит о хорошей маслостойкости любых смесевых композиций на основе полярных каучука БНК и ПВХ.

При повышении температуры выдержки на воздухе и в масле до 100 °С наблюдалось заметное повышение прочности при разрыве. Например, разрывная нагрузка повышается с 5 МПа для невулканизированной смеси при комнатной температуре до 13 МПа для смеси, содержащей 0,3 мас. ч. серы после выдержки в масле при 100 °С в течение 70 ч.

Значительное повышение разрывной нагрузки может быть связано с поствулканизацией, приводящей к повышению плотности сшивания, определяемой по коэффициенту набухания и модулю при 100 %-м удлинении.

Известно, что начиная с условного напряжения при удлинении 100 % (модуль М100), значение модуля прямо пропорционально числу поперечных связей, что позволяет оценить степень вулканизации. Влияние дозировки серы на модуль при 100%-м удлинении исследуемых композиций показано на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что модуль повышается, как при увеличении дозировки серы, так и при повышении температуры испытания. Относительное удлинение при разрыве композитов несколько (на 30-40 %) повышается за счет вулканизации каучуковой фазы.

Для образцов, экспонированных при 100°С на воздухе или в масле, отмечено снижение относительного удлинения при разрыве, что также связано с образованием новых поперечных связей.

Повышение степени сшивания приводит к укорачиванию цепей сетки и повышению жесткости структуры, что отражается на росте твердости по

Шор А (рис. 4), сопротивления раздиру и некоторых других свойств.

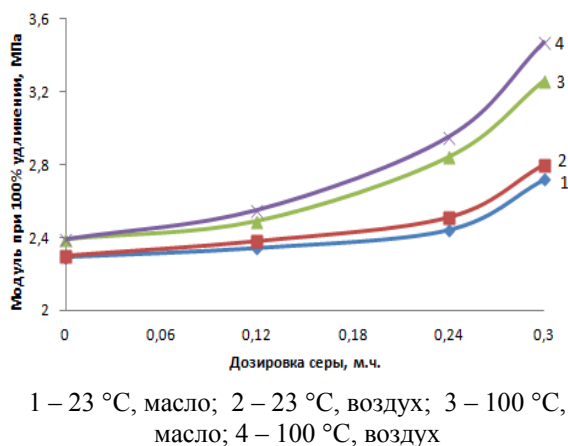


Рис. 3 – Влияние дозировки серы на модуль при 100% удлинении ДТЭП на основе ПВХ и БНКС-18

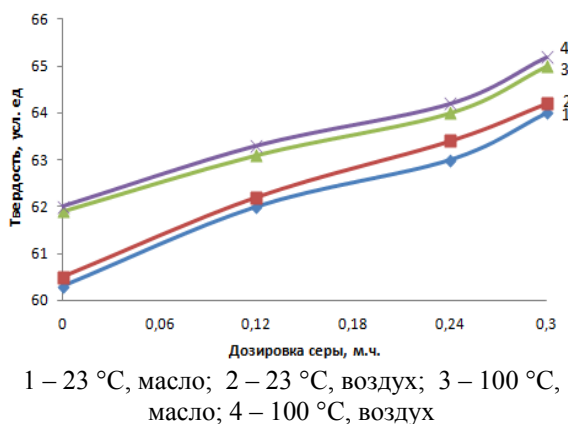


Рис. 5 – Влияние концентрации серы на твердость ДТЭП на основе ПВХ и БНКС-18

При этом, как и в случае прочности при разрыве, большого различия между значениями для образцов, выдерживаемых на воздухе и в масле при комнатной температуре, не наблюдалось, а после выдерживания образцов при 100 °С в масле и на воздухе показатели возрастают.

Результаты всех проведенных экспериментов говорят о том, что выдерживание образцов при высоких температурах приводит к формированию более плотной сетки, которая, как правило, приводит к повышению прочностных показателей.

Возможность сохранять уровень прочности при выдерживании образцов при 100 °С в течение 70 ч в масле доказывает, что именно динамическая

вулканизация придает превосходную маслостойкость ДТЭП на основе ПВХ и БНКС-18.

Литература

1. Термоэластопласты/ Под ред. В.В. Моисеева. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
2. Koral P. Termoplastike vulkanizaty/ P. Koral// Kozar strei. 1984. Vol. 34, N 8. P. 211-213.
3. Вострякова И.В. Свойства и применение термоэластопластов: Темат. обзор/ И.В. Вострякова, Ф.А. Галил-Оглы// – М.: ЦНИИнефтехим, 1979. – 50 с.
4. Вольфсон С.И. Динамически вулканизированные термоэластопласты: получение, переработка, свойства/ С.И. Вольфсон// – М.: Наука, 2004. – 170с.
5. Кресге Э. Смеси полимеров со свойствами термоэластопластов. Полимерные смеси/ Э. Кресге, под ред. Д.С. Пола, С. Ньюмена; пер. с англ. под ред. Ю.К. Годовского// – М.: Мир, 1981, т.2, с. 312-338.
6. Вольфсон С.И. Основные тенденции развития мирового и российского рынков нанотехнологий и нанокompозитных материалов / С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. Т.16, № 7, С. 100-101.
7. Вольфсон С.И. Расчет термодинамических и адгезионных характеристик компонентов динамических термоэластопластов / Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Нигматуллина, А.И., Сабилов Р.К. // Журнал прикладной химии. – 2012. – т. 85, вып.6. – С. 925-931.
8. Вольфсон С.И. Исследование упругогистерезисных характеристик динамических термоэластопластов/ Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Нигматуллина, А.И., Сабилов Р.К. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. Т.15, № 11, С. 100-101.
9. Wang C. Morphology and properties of poly(vinylchloride) – poly(butadiene-10-acrylonitrile) blends/ C. Wang, S. Cooper // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1983. Vol. 21, N 1. P. 11-27.
10. Dunn J. Oil resistant elastomers for hose applications/ J. Dunn, R. Vara // Rubber. Chem. And Technol. 1983. Vol. 56, N 3. P. 553-574.
11. George K. Studies on NBR/PVC blends/ K. George, R. Joseph, D. Francis // J. Appl. Polym. Sci. 1986. Vol 23, N 1. P. 2867-2873.
12. Elliott D. Moulding of natural rubber/ D. Elliott, M. Wheelans // PP blends: Mould polyolefins. Intern. conf., London, 5-6 Nov., 1980. – L., 1980. P. 40-47.
13. Elliott D. Some properties and prospects of thermoplastic natural rubber blends/ D. Elliott // Kautsch. und Gummi. Kunstst. 1986. Bd. 39, N 7. P. 621-627.
14. Coran A., Patel R. Thermoplastische Vulkanisate aus verschiedenen Kautsch- Kunststoffverschitten/ A. Coran, R. Patel// Kautsch. und Gummi. Kunstst. 1982. Bd. 35, N 3. P. 194-199.
15. Coran A. Rubber-thermoplastic compositions. Pt II. NBR-nylon thermoplastic elastomeric compositions/ A. Coran, R. Patel// Rubber Chem. and Technol. 1980. Vol. 53, N 4. P. 181-194.