

Композиционные материалы на основе бутадиен-нитрильного каучука используются в машиностроительной, обувной промышленности, благодаря набору уникальных свойств, таких как стойкость к действию масел и алифатических углеводородов, повышенную теплостойкость[1]. Процесс изготовления резин на основе бутадиен-нитрильного каучука характеризуется повышенным теплообразованием, а введение стандартных пластификаторов ухудшает конечные свойства материала. Решением данной проблемы может стать модификация композиций реакционно-способными олигомерами[2-4]. 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. Целью данного исследования является кинетика низкотемпературной вулканизации композиций на основе смеси тиокола и бутадиен-нитрильного каучука. 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-хинондиоксим (п-ХДО) (ТУ-6-02-945-84) в сочетании с диоксидом марганца (ТУ 6-09-01-775-90), каптакс (ГОСТ 739-74). В проведенных ранее работах [4] исследовалась кинетика вулканизации на основании данных реограмм, полученных на реометре «Monsanto», однако исследования процесса вулканизации на реометре «Monsanto» не позволяют исследовать процесс при температурах ниже 100°C. Для изучения процесса в низкотемпературной области скорость вулканизации определяли по увеличению показателя модуля при 100% удлинении (коррелирующего с плотностью вулканизационной сетки), в зависимости от времени вулканизации. В данном исследовании скорость вулканизации оценивали при 80 °C в течение 6 часов и при 23°C в течение 35 дней и зависимости роста показателя модуля при удлинении 100% в зависимости от времени вулканизации, для образцов, вулканизированных при температуре 80°C, представлены на рисунке 1. Рис. 1 - Зависимость условного напряжения при удлинении 100% от времени вулканизации при температуре 80 °C в течение 6 часов, где 1-БНКС100, 2- БНКС/тиокол 90/10, 3- БНКС/тиокол БНКС/тиокол 80/20, 4- БНКС/тиокол 70/30, 5- БНКС/тиокол 60/40 Как видно из рисунка 1, в начальный период процесса вулканизации с ростом содержания тиокола в композиции происходит снижение скорости процесса, однако выход на плато зависимостей для всех образцов происходит в районе 6 часов. Также с увеличением содержания тиокола в композиции наблюдается снижение модуля при 100% удлинении, что коррелирует с результатами, представленными в таблице 2. Упруго-прочностные характеристики и показатели вулканизационной сетки образцов вулканизированных при 80°C в течение 6 часов, представлены в таблице

1. По данным таблицы 1 видно, что во всех случаях наблюдается существенное снижение плотности цепей вулканизационной сетки и прочностных свойств образцов, по сравнению с композициями вулканизированными при 140 °С, в то время как эластические характеристики возрастают. Данные различия обусловлены изменением условий формования вулканизатов. При высокотемпературной вулканизации (140°С) резины формовались под давлением в вулканизационной прессе, при 80°С и 23°С вулканизация образцов проводилась без давления в термостате. Таблица 1 – Упруго-прочностные показатели и характеристики вулканизационной сетки наполненных композиций на основе каучука БНКС-40 и его смесей с тиоколом\* Композиция, соотношение БНКС/тиокол, %  $\rho_{хим}$ , моль/см<sup>3</sup>, \*10<sup>-5</sup> доля гель фракции, %  $\epsilon_{отн}$ , % E, 100%, МПа  $\sigma$  разр, МПа

100/0	23,3	93	400	2,35	8,21	90/10	15,06	87	650	1,82	6,88	80/20	13,2	85	680	1,31	4,85	70/30	14,6	91	560	2,1	6,5	60/40	12,94	86	600	1,45	4,91
-------	------	----	-----	------	------	-------	-------	----	-----	------	------	-------	------	----	-----	------	------	-------	------	----	-----	-----	-----	-------	-------	----	-----	------	------

\*композиции вулканизованы при температуре 80°С. Поскольку используемая в работе система вулканизации позволяет проводить процесс отверждения исследуемых композиций в условиях атмосферы, представлялось актуальным оценить кинетику процесса при более низких температурах. Рис. 2 - Зависимость условного напряжения при удлинении 100% от времени вулканизации при температуре 23°С в течение 35 дней, где 1-БНКС 100, 2-БНКС/тиокол 90/10, 3- БНКС/тиокол 80/20, 4- БНКС/тиокол 70/30, 5- БНКС/тиокол 60/40 На рисунке 2 представлена зависимость роста условного напряжения при удлинении 100% от времени вулканизации при температуре 23°С. Зависимости, представленные на рисунке 2, по характеру изменения в общем коррелируют с данными рисунка 1, хотя уровень условного напряжения при удлинении 100% снижается. Для всех образцов характерны близкие скорости вулканизации на начальном этапе и выход на плато происходит после 750 часов испытания. В таблице 2 представлены скорости вулканизации исследованных композиций вулканизированных при температурах 80°С и 25°С. Как видно из таблицы 2, снижение температуры вулканизации с 80 до 25°С влечет за собой снижение скорости вулканизации более чем на 2 порядка. Таким образом при температуре 25°С разработанный материал набирает максимальные упруго-прочностные свойства в течении 30 суток. Таблица 2 - Скорости низкотемпературной вулканизации композиций на основе смеси БНКС и тиокола. № Композиция на основе

Скорость вулканизации при T=25°С	Скорость вулканизации при T=80°С
1 БНКС – 100%	0,28·10 <sup>-6</sup> с <sup>-1</sup>
2 БНКС/тиокол 90/10	1,3·10 <sup>-4</sup> с <sup>-1</sup>
3 БНКС/тиокол 80/20	0,25·10 <sup>-6</sup> с <sup>-1</sup>
4 БНКС/тиокол 70/30	1,25·10 <sup>-4</sup> с <sup>-1</sup>
5 БНКС/тиокол 60/40	0,18·10 <sup>-6</sup> с <sup>-1</sup>
	0,81·10 <sup>-4</sup> с <sup>-1</sup>
	0,17·10 <sup>-6</sup> с <sup>-1</sup>
	0,38·10 <sup>-4</sup> с <sup>-1</sup>
	0,14·10 <sup>-6</sup> с <sup>-1</sup>
	0,35·10 <sup>-4</sup> с <sup>-1</sup>

Уровень упруго-прочностных свойств и степени вулканизации образцов низкотемпературной вулканизации при температуре 23°С, существенно снижается (таблица 3). Следует отметить так же снижение гель фракции образцов при значительном увеличении относительного удлинения при разрыве образцов, что может

свидетельствовать о незавершенности процесса вулканизации. Вероятно, для формирования вулканизатов с более высоким уровнем упруго-прочностных свойств и плотности вулканизационной сетки требуется большой временной период испытания и высокие температуры вулканизации. Очевидно, практическое использование исследуемых композиций предполагает их применение в качестве уплотнительных маслобензостойких материалов, которые способны к вулканизации в условиях атмосферы, причем требуемый уровень упруго-прочностных свойств в этом случае может достигаться не сразу, а постепенно в процессе эксплуатации. Таким образом, в представленной работе исследована кинетика низкотемпературной вулканизации композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола, показано, что в диапазоне температур от 80 до 25°С композиции содержащие тиокол способны к низкотемпературной вулканизации, однако имеют более низкие прочностные свойства и плотность вулканизационной сетки. Вероятно, снижение плотности цепей вулканизационной сетки образцов, содержащих тиокол, может быть обусловлено вкладом его низкомолекулярной фракции в общую структуру вулканизата. Таблица 3 – Упруго-прочностные свойства и характеристики вулканизационной сетки наполненных композиций на основе каучука БНКС-40АМН и его смесей с тиоколом.\*

Композиция, соотношение БНКС/тиокол, %	ухим, моль/см <sup>3</sup> , *10 <sup>-5</sup>	Гель фракция, %	ε <sub>отн</sub> , %	E, 100%, МПа	σ разр, МПа
100/0	13,1	77	610	1,6	8,2
90/10	8,9	67	630	1,45	7,7
80/20	8,6	62	730	1,4	4,35
70/30	6,5	66	670	1,35	3,9
60/40	5,5	62	630	1,3	3,6

\* композиции вулканизованы при температуре 23°С.