

Введение Известно, что в состав резиновых смесей входят различные ингредиенты, которые необходимы для осуществления химических превращений каучуков в процессе их переработки и для придания резиновым изделиям определенных свойств. Среди этих ингредиентов важную роль играют технологические добавки, которые при добавлении к резиновым смесям в небольших количествах улучшают их технологические свойства [1]. Добавки позволяют не только направленно регулировать свойства готовой продукции и улучшить переработку полимерных композиций, но и повысить срок службы и атмосферостойкость изделий [2]. В настоящее время в резиновых смесях применяются или испытываются самые разнообразные продукты природного и синтетического происхождения [3-8]. В данной работе нами исследовано влияние новой технологической добавки РС-1 (ТД), представляющей собой смесь модифицированных насыщенных жирных кислот и функциональных добавок [9], на технологические и упруго-прочностные свойства двух резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков марок БНКС-18 АМН и БНКС-40 АН, применяемых для изготовления маслобензостойких резинотехнических изделий. Экспериментальная часть В состав первой исследуемой резиновой смеси (резина 1) входили следующие компоненты: каучуки БНКС-18 АМН и БНКС-40 АН, перекись дикумила марки Перкадокс ВС-FF, 2,2'-добензтиазолдисульфид, олигоэфиракрилат МГФ-9, дибутилфталат, стеарин, парафин, канифоль, оксид цинка, росил-175, технологическая добавка РС-1 и др. ингредиенты. Вторая резиновая смесь (резина 2) содержала каучук БНКС-18 АМН, серу, Перкадокс ВС-FF, тетраметилтиурамдисульфид, диафен ФП, нафтам-2, дибутилсебацат, стеарин, оксид цинка, технический углерод ТУ П 803, технологическую добавку РС-1 и др. ингредиенты. Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150. Для них исследовались пласто-эластические свойства (вязкость и склонность к преждевременной вулканизации) на ротационном дисковом вискозиметре Муни фирмы «Монсанто» при 120оС по ГОСТ 10722-76. По стандартным методикам для вулканизатов определялись: физико-механические свойства (ГОСТ 270-75); стойкость к термическому старению и действию агрессивных сред (ГОСТ 9.024-74); сопротивление раздиру (ГОСТ 262-79); остаточная деформация после сжатия (ГОСТ 29089-91); твёрдость по ШОРу А и ИСО (ГОСТ 263-75 и ГОСТ 20403-75); эластичность по отскоку (ГОСТ 27110-86); стойкость в ненапряжённом состоянии к воздействию жидких агрессивных сред (ГОСТ 9.030-74). Результаты и их обсуждение В табл. 1 приведены варианты первой резиновой смеси с применением ТД (в мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) и результаты исследования пласто-эластических, физико-механических и эксплуатационных свойств вулканизатов на ее основе. Из данных табл. 1 видно, что для всех исследованных вариантов первой резиновой смеси по сравнению с первым (базовым) вариантом с увеличением содержания ТД величины максимальной и минимальной вязкости возрастают, а времена начала и

окончания подвулканизации уменьшаются. Для вулканизата 3-го варианта резины, содержащего 3 мас. ч. ТД, наблюдаются наибольшие величины предела прочности при разрыве и относительного удлинения. Показатели твердости по Шору А, ИСО и сопротивления раздиру для вулканизатов исследованных вариантов резиновой смеси, содержащих ТД, достаточно близки к значениям соответствующих величин вулканизата базового варианта. Эластичность по отскоку резины возрастает при вводе в нее технологической добавки, тогда как величина ОДС уменьшается. Данные по изменению массы в смеси изооктан-толуол показывают, что с увеличением содержания ТД наблюдается незначительное возрастание этого показателя. Исследованные варианты резины, по сравнению с базовым, набухают в СЖР-3 в меньшей степени. Это свидетельствует о повышении стойкости резины к действию агрессивных сред. По упруго-эластическим свойствам вулканизаты опытных вариантов резины, выдержанные в среде СЖР-1 и на воздухе при температуре 100°C в течение 24 ч., не уступают базовой резине. Из полученных экспериментальных данных следует, что лучшим по физико-механическим свойствам и стойкости к действию агрессивных сред является 3 вариант резины.

Таблица 1 – Влияние технологической добавки РС-1 на свойства резины

Варианты НТД	1	2	3	4	РС-1, мас. ч.	-	-	1,0	3,0	5,0	Пласто-эластические свойства резиновой смеси при 120°C	Mmax, ед. Муни	Mmin, ед. Муни	t5, мин.	t35, мин.	
81,0	49,0	16,0	53,3	90,0	66,0	11,3	21,3	84,0	57,0	12,3	23,0	81,0	54,0	11,3	24,3	
Свойства вулканизатов (150°Cx20 мин.)																
fp, МПа	≥ 6,0	6,5	6,1	8,0	6,9	ep, %	≥ 140	180	140	230	140	H, ед. Шор А	65-75	75	74	74
H, межд. ед.	65-75	75	74	75	75	B, кН/м	- 27	26	26	28	S, %	- 30	32	32	34	ОДС, % (100°Cx24 ч.)
n/6	60	30,0	26,0	27,2	23,7	Δm (7:3, изооктан-толуол), % (23°Cx24 ч.)	n/6	15	6,5	4,7	4,9	5,1	Δm (СЖР-3), % (100°Cx24 ч.)	n/6	10	9,2
4,4	5,7	6,3	Изменения свойств вулканизатов после воздействия СЖР-1 (100°Cx24 ч.)				Δfp, %	- + 38,5	+11,1	-14,8	+21,4	+17,5	+4,3	+55,4	0	
Изменения свойств вулканизатов после старения на воздухе (100°Cx24 ч.)				Δfp, %	-30	-50	+27,7	-21,7	+24,6	-17,4	+13,8	-15,7	+11,3	-14,3		

Эффективность применения ТД в исследуемой РС также изучалась методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе TA Instruments DSC Q200 в интервале температур от -90 до 400°C. Результаты исследований в виде термограмм для базового и исследованных вариантов первой резиновой смеси приведены на рис. 1. Рис. 1 – Термограммы ДСК различных вариантов первой резиновой смеси (номера кривых соответствуют номерам вариантов табл. 1) Как видно, при отрицательных температурах наблюдаются эндотермические пики, все варианты резиновой смеси находятся в стеклообразном состоянии и их температура стеклования практически одинаковая порядка -50°C. При дальнейшем возрастании температуры наблюдается вторая серия эндопиков, соответствующий процессу перехода резиновой смеси из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Причем, при переходе от базового к четвертому

варианту резиновой смеси минимум эндопиков наблюдается при более низких температурах и смещается от 110 к 95°C. Вулканизация резиновой смеси сопровождается выделением тепла, которое наблюдается в области температур 150-210°C. Причем, с увеличением содержания ТД в РС происходит уменьшение площади и высоты пиков и незначительное их смещение в область низких температур. В области температур 250-320°C наблюдаются эндотермические пики, вулканизаты всех вариантов резиновой смеси подвергаются деструкции и с возрастанием содержания ТД минимум эндопиков смещается в область низких температур. В дальнейшем исследовалось влияние технологической добавки РС-1 на свойства второй резиновой смеси. В табл. 2 приведены варианты резиновой смеси и результаты исследования пласто-эластических, физико-механических и эксплуатационных свойств вулканизатов на ее основе. Как видно из табл. 2, с увеличением содержания ТД значения максимальной и минимальной вязкости, а также времена начала и окончания подвулканизации возрастают. Для вулканизата 1-го варианта резины, содержащего 1 мас. ч. ТД, наблюдаются наибольшие величины предела прочности при разрыве и относительного удлинения. Показатели твердости по Шору А, ИСО и эластичности по отскоку для вулканизатов исследованных вариантов резиновой смеси, содержащих ТД, достаточно близки к значениям соответствующих величин вулканизата базового варианта.

Соппротивление раздиру и ОДС резины

Таблица 2 – Влияние технологической добавки РС-1 на свойства резины

Варианты НТД	1	2	3	4	РС-1, мас. ч.	-	-	1,0	3,0	5,0	Пласто-эластические свойства резиновой смеси при 120°C	Mmax, ед. Муни	Mmin, ед. Муни	t5, мин.	t35, мин.	-	-	-	-				
55,0	43,5	9,5	12,5	56,0	44,0	11,0	15,0	58,0	45,0	11,3	14,4	59,0	45,0	10,3	14,0								
Свойства вулканизатов (150°Cx100 мин.)																							
фр, МПа	≥12,0	12,0	12,9	12,5	12,5	ер, %	≥	90	90	130	110	100	Н, ед. Шор А	75-85	80	80	80	79	Н, межд. ед. 75-85	81	77	79	78
В, кН/м	- 25	25	26	27	S, %	- 42	42	40	40	ОДС, % (23°Cx24 ч.)	н/6	30	12,7	11,7	12,5	12,7	Δm (7:3, изеооктан-толуол), % (100°Cx24 ч.)	н/6	20	19,6	19,5	18,9	18,3
Δm (СЖР-3), % (100°Cx24 ч.)	н/6	20	18,3	17,0	16,8	16,4	Изменения свойств вулканизатов после воздействия СЖР-1 (100°Cx24 ч.)																
Δfr, %	Δер, %	ΔН, межд. ед.	- - -	+ 9,2	+11,1	0	+3,9	+10,0	+1	+8,8	+7,3	+2	+12,8	0	+3	Изменения свойств вулканизатов после старения на воздухе (100°Cx24 ч.)							
Δfr, %	Δер, %	ΔН, межд. ед.	-30	-50	+5	-11,1	-12,5	0	-0,8	-10,5	0	-1,6	-9,2	0	+1,6	-8,6	+3	также практически не изменяются при вводе в нее ТД. Наименьшее изменение массы в смеси изеооктан-толуол					

наблюдается для вулканизата 3-ого варианта Исследованные варианты резины, по сравнению с базовым, набухают в СЖР-1 в значительно меньшей степени. Это свидетельствует о повышении стойкости резины к действию агрессивных сред. По изменениям массы в СЖР-3 и упруго-эластических свойств вулканизаты в среде СЖР-1 и на воздухе при температуре 100°C в течение 24 ч., вулканизаты, содержащие ТД, превосходят базовую резину. Проведенные исследования показывают, что по упруго-эластическим и эксплуатационным свойствам также

как и для первой резиновой смеси лучшим является 3 вариант резины 2. Результаты исследований в виде термограмм для базового и исследованных вариантов второй резиновой смеси приведены на рис. 2. Рис. 2 – Термограммы ДСК различных вариантов второй резиновой смеси (номера кривых соответствуют номерам вариантов табл. 2) Для этой резиновой смеси при отрицательных температурах также наблюдаются эндотермические пики, минимумы которых соответствуют температуре стеклования и находятся в интервале от -50°C до -30°C . Переход резиновой смеси из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит при температурах $80-120^{\circ}\text{C}$, наименьшая из которых соответствует четвертому варианту резиновой смеси с наибольшим содержанием ТД. Вулканизация резиновой смеси наблюдается в области температур $220-240^{\circ}\text{C}$, а деструкция при температурах $270-330^{\circ}\text{C}$. Полученные данные позволяют предположить, что резины, содержащие ТД, имеют более равномерную вулканизационную сетку, что было подтверждено изучением исследуемых резин методом равновесного набухания в м-ксилоле при комнатной температуре в течение 96 ч. Таким образом, использование технологической добавки РС-1 позволяет получать резины на основе полярных бутадиен-нитрильных каучуков, обладающие повышенной стойкостью к агрессивным средам с улучшенными пласто-эластическими и физико-механическими свойствами. Основные условные обозначения $M_{\text{max}}/M_{\text{min}}$ – максимальная и минимальная вязкости (крутящие моменты) при 120°C ; t_5 – время начала подвулканизации при 120°C ; t_{35} – время конца подвулканизации (выхода на оптимум вулканизации) при 120°C ; f_p – предел прочности при растяжении; e_p – относительное удлинение при разрыве; H – твёрдость; B – сопротивление раздиру; S – эластичность по отскоку; ОДС – остаточная деформация сжатия; Δf_p , Δe_p , Δt – изменение показателя, равное отношению разности между его значениями после и до старения в определённой среде (воздух, стандартная жидкость для резин СЖР-1) к исходному значению, умноженному на 100%; ΔH – разность твердостей резины после и до старения.