

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

КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СМЕСИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ТИОКОЛА

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

Было проведено исследование кинетики вулканизации композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола, оценено влияние вулканизирующей системы на скорость вулканизации и основные упруго-прочностные характеристики резин.

Key words: low-temperature cure, butadiene-acrylo-nitril rubber, liquid polysulfide.

The present study was conducted of the kinetics of curing of compositions based on a mixture of butadiene - acrylonitrile rubber and thiokol, evaluated the influence of vulcanizing system on the rate of cure and the basic elastic and strength characteristics of rubbers.

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 тиokol играет роль временного пластификатора.

Целью данного исследования кинетики 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-хинондиоксид (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.

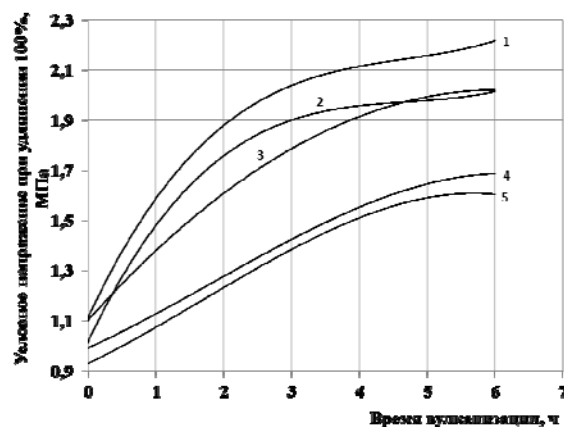


Рис. 1 - Зависимость условного напряжения при удлинении 100% от времени вулканизации при температуре 80 °C в течение 6 часов, где 1- БНКС100, 2- БНКС/тиокол 90/10, 3- БНКС/тиокол 80/20, 4- БНКС/тиокол 70/30, 5- БНКС/тиокол 60/40

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, %	$\nu_{\text{хим}}$, моль/см ³ , $\cdot 10^{-5}$	гель доля фракции, %	$\varepsilon_{\text{отп}}$, %	E, 100%, МПа	$\sigma_{\text{разр}}$, 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.

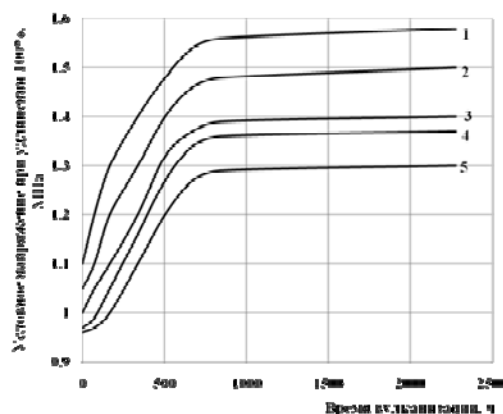


Рис. 2 - Зависимость условного напряжения при удлинении 100% от времени вулканизации при температуре 23°С в течение 35 дней, где 1-БНКС 100, 2-БНКС/тиокол 90/10, 3- БНКС/тиокол 80/20, 4- БНКС/тиокол 70/30, 5- БНКС/тиокол 60/40

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%	$0,28 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
2	БНКС/тиокол 90/10	$0,25 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$	$1,25 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
3	БНКС/тиокол 80/20	$0,18 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$	$0,81 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
4	БНКС/тиокол 70/30	$0,17 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$	$0,38 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
5	БНКС/тиокол 60/40	$0,14 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$	$0,35 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

Уровень упруго-прочностных свойств и степени вулканизации образцов низкотемпературной вулканизации при температуре 23°С, существенно снижается (таблица 3). Следует отметить так же снижение геля 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 больший 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 тиokol, 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 тиokolом.*

Композиция, соотношение БНКС/тиokol, %	$\nu_{\text{хим}}$, моль/см ³ , * 10 ⁻⁵	Гель фракция, %	$\xi_{\text{отп}}$, %	E, 100%, МПа	$\sigma_{\text{разр.}}$ 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°C.

Поисковая научно-исследовательская работа была проведена в рамках реализации ФЦП «научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», государственный контракт №866 от 25 мая 2010 года.

Литература

1. Кирпичников, П. А. Химия и технология синтетического каучука / П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. 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 тиokolа / К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, Р. Ф. Сираева // Вестник Казан.технол. ун-та. – 2011 – т.14, № 14. С 114-117.

© К. Н. Слободкина – асп. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, slobodkina87@mail.ru; Т. В. Макаров – канд. техн. наук, докторант той же кафедры, himmtv@mail.ru С. И. Вольфсон – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, svolfson@kstu.ru.