

Ю. В. Васильева, Н. Ф. Ушмарин, А. И. Хасанов,
Н. И. Кольцов

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ РС-1 НА УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ БНК

Ключевые слова: технологическая добавка, резина, вулканизаты, пласто-эластические и физико-механические свойства.

Исследовано влияние технологической добавки РС-1 на технологические и упруго-прочностные свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков марок БНКС-18 АМН и БНКС-40 АН. Показано, что применение в резиновых смесях технологической добавки РС-1 позволяет получать резины, обладающие повышенной стойкостью к агрессивным средам с улучшенными пласто-эластическими и физико-механическими свойствами.

Keywords: process additives, rubber products, rubber compound, vulcanizates, plasto-elastic and physical-mechanical properties.

The influence of processing aid RS-1 for process and mechanical properties of elastic rubbers based on butadiene-nitrile rubber stamps BNKS-18AMN and BNKS-40 AN. It is shown that the use of a rubber compound processing aid RS-1 produces rubbers has a higher resistance to aggressive media with improved plasto-elastic and physical-mechanical properties.

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'-дибензтиазолдисульфид, 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, дибутилсебагинат, 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 120°C 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); твердость по ШОРу А и ИСО (ГОСТ 263-75 и ГОСТ 20403-75); эластичность по отскоку (ГОСТ 27110-86); стойкость в ненапряженном 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 1

Ингредиенты, показатели	Варианты				
	НТД	1	2	3	4
РС-1, мас. ч.	-	-	1,0	3,0	5,0
Пласто-эластические свойства резиновой смеси при 120°C					
M _{max} , ед.	-	81,0	90,0	84,0	81,0
Муни	-	49,0	66,0	57,0	54,0
M _{min} , ед. Муни	-	16,0	11,3	12,3	11,3
t ₅ , мин.	-	53,3	21,3	23,0	24,3
t ₃₅ , мин.	-				
Свойства вулканизатов (150°Cx20 мин.)					
f _p , МПа	≥ 6,0	6,5	6,1	8,0	6,9
ε _p , %	≥ 140	180	140	230	140
H, ед. Шор А	65-75	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.)	н/б 60	30,0	26,0	27,2	23,7
Δm (7:3, изооктан-толуол), % (23°Cx24 ч.)	н/б 15	6,5	4,7	4,9	5,1
Δm (СЖР-3), % (100°Cx24 ч.)	н/б 10	9,2	4,4	5,7	6,3
Изменения свойств вулканизатов после воздействия СЖР-1 (100°Cx24 ч.)					
Δf _p , %	-	+38,5	-14,8	+17,5	+55,4
Δε _p , %	-	+11,1	+21,4	+4,3	0
Изменения свойств вулканизатов после старения на воздухе (100°Cx24 ч.)					
Δf _p , %	-30	+27,7	+24,6	+13,8	+11,3
Δε _p , %	-50	-21,7	-17,4	-15,7	-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.

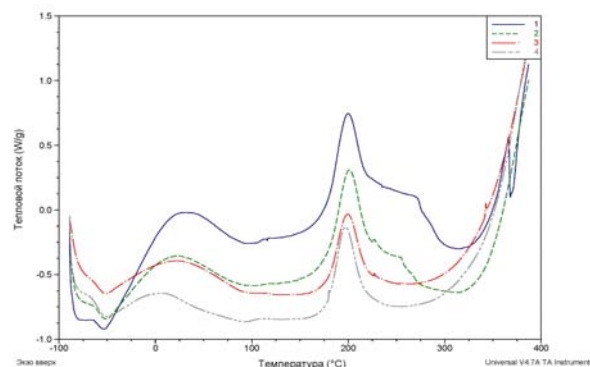


Рис. 1 – Термограммы ДСК различных вариантов первой резиновой смеси (номера кривых соответствуют номерам вариантов табл. 1)

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. Сопротивление раздиру и ОДС резины

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

Ингредиенты, показатели	Варианты				
	НТД	1	2	3	4
РС-1, мас. ч.	-	-	1,0	3,0	5,0
Пласто-эластические свойства резиновой смеси при 120°C					
M _{max} , ед. Муни	-	55,0	56,0	58,0	59,0
M _{min} , ед. Муни	-	43,5	44,0	45,0	45,0
t ₅ , мин.	-	9,5	11,0	11,3	10,3
t ₃₅ , мин.	-	12,5	15,0	14,4	14,0
Свойства вулканизатов (150°Cx100 мин.)					
f _p , МПа	≥12,0	12,0	12,9	12,5	12,5
ε _p , %	≥ 90	90	130	110	100
H, ед. Шор А	75-85	80	80	80	79
H, межд. ед.	75-85	81	77	79	78
B, кН/м	-	25	25	26	27
S, %	-	42	42	40	40
ОДС, % (23°Cx24 ч.)	н/б 30	12,7	11,7	12,5	12,7
Δm (7:3, изооктан-толуол), % (100°Cx24 ч.)	н/б 20	19,6	19,5	18,9	18,3
Δm (СЖР-3), % (100°Cx24 ч.)	н/б 20	18,3	17,0	16,8	16,4
Изменения свойств вулканизатов после воздействия СЖР-1 (100°Cx24 ч.)					
Δf _p , %	-	+9,2	+3,9	+8,8	+12,8
Δε _p , %	-	+11,1	+10,0	+7,3	0
ΔH, межд. ед.	-	0	+1	+2	+3
Изменения свойств вулканизатов после старения на воздухе (100°Cx24 ч.)					
Δf _p , %	-30	-11,1	-0,8	-1,6	+1,6
Δε _p , %	-50	-12,5	-10,5	-9,2	-8,6
ΔH, межд. ед.	+5	0	0	0	+3

также практически не изменяются при вводе в нее ТД. Наименьшее изменение массы в смеси изооктан-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.

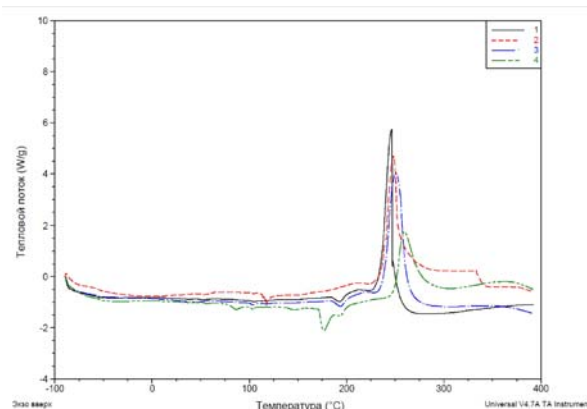


Рис. 2 – Термограммы ДСК различных вариантов второй резиновой смеси (номера кривых соответствуют номерам вариантов табл. 2)

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°C, наименьшая из которых соответствует четвертому варианту резиновой смеси с наибольшим содержанием ТД. Вулканизация резиновой смеси наблюдается в области температур 220-240°C, а деструкция при температурах 270-330°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_{max}/M_{min} – максимальная и минимальная вязкости (крутящие моменты) при 120°C;
t₅ – время начала подвулканизации при 120°C;
t₃₅ – время конца подвулканизации (выхода на оптимум вулканизации) при 120°C;
f_p – предел прочности при растяжении;
ε_p – относительное удлинение при разрыве;
H – твердость;
B – сопротивление раздиру;
S – эластичность по отскоку;
ОДС – остаточная деформация сжатия;
Δf_p, Δε_p, Δm – изменение показателя, равное отношению разности между его значениями после и до старения в определенной среде (воздух, стандартная жидкость для

резин СЖР-1) к исходному значению, умноженному на 100%;

ΔH – разность твердостей резины после и до старения.

Литература

1. Дж.С. Дик, *Технология резины: рецептуростроение и испытания*. НОТ, С.-Петербург, 2010. 617 с.
2. Е.А. Ельшевская, Т.И. Писаренко и др., *Каучук и резина*, 5, 48-51 (1993).
3. Н.Ф. Ушмарин, Т.И. Писаренко, Н.И. Кольцов, *Каучук и резина*, 5, 32-33 (1995).
4. Н.Ф. Ушмарин, Г.Я. Мезитов, Н.И. Кольцов, *Каучук и резина*, 1, 11-12 (1997).
5. Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов, *Каучук и резина*, 3, 26-29 (2009).
6. Н.И. Кольцов, Н.Ф. Ушмарин, А.Е. Петров, Н.П. Петрова, Н.Н. Петрова, С.М. Верхунов, *Бутлеровские сообщения*, 19, 2, 80-87 (2010).
7. Н.И. Кольцов, Н.Ф. Ушмарин, Л.Г. Рогожина, С.А. Исакова, А.В. Яруткина, А.Ю. Плеханова, М.В. Кузьмин, *Бутлеровские сообщения*, 19, 3, 76-83 (2010).
8. Н.И. Кольцов, Н.Ф. Ушмарин, С.А. Исакова, С.С. Виногорова, Н.А. Чернова, С.М. Верхунов, Н.Н. Петрова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 15, 2, 41-44 (2012).
9. ТУ 2312-020-50518328-11, *Технологическая добавка к резиновым смесям ТДРС (мягчитель РС-1)*.

© **Ю. В. Васильева** – маг. каф. физической химии и ВМС ЧувГУ, juliya_vasileva90@mail.ru; **Н. Ф. Ушмарин** – канд. техн. наук, нач. ТО по РТИ ОАО «ЧПО им. В.И. Чапаева»; **А. И. Хасанов** – канд. техн. наук, ассист. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, b-100lab@mail.ru; **Н. И. Кольцов** – д-р хим. наук, проф. каф. физической химии и ВМС ЧувГУ, koltsovni@mail.ru.