

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

## АДГЕЗИОННЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ТИОКОЛА

*Ключевые слова:* бутадиен-нитрильный каучук, тиокол, модификация, адгезия, маслостойкость.

*Разработаны маслостойкие эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола. Изучено влияние содержания тиокола на физико-механические и адгезионные свойства герметизирующих композиций. Оценена стойкость разработанных герметизирующих композиций к таким средам как бензин, масло моторное, тосол.*

*Keywords:* NBR, Thiokol, modification, adhesion, oil and petrol resistance.

*Oil and petrol resistance developed elastomer compositions based on nitrile rubber and the Thiokol. The influence of the content of the Thiokol on physical-mechanical and adhesive properties of the sealant compositions. Estimated resistance was developed of the sealant compositions media to such as petrol, mineral motor oil and antifreeze.*

Современное развитие техники требует создания и широкого применения герметизирующих эластомерных материалов устойчивых к агрессивным средам. К числу таких свойств могут быть отнесены масло- и бензостойкость необходимые для многих РТИ, а в особенности машиностроительной (автомобильной и авиационной) промышленности. Очевидно, что выполнение вышеуказанных требований не представляется возможным без высокоэффективного крепления резин к субстратам различной природы. Композиционные материалы на основе бутадиен-нитрильного каучука используются в авиационной и автомобильной промышленности благодаря набору таких свойств, как стойкость к действию масел и алифатических углеводородов, повышенная 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]. К тому же введение полисульфидных олигомеров приводит к повышению топливо-, бензо-, маслостойкости материалов, которые в дальнейшем могут быть использованы для работы в среде авиационных топлив, бензинов, минеральных масел при повышенных температурах [5].

В рамках данной работы были оценены адгезионные показатели и стойкость к агрессивным средам композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука при варьировании соотношения каучук-тиокол.

В качестве объектов исследования были взяты каучуки БНКС-40АМН (ТУ 38.30313-2006) производства ОАО «Красноярский завод синтетического каучука», жидкий полисульфидный полимер марки НВБ-2 производства ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (ТУ 38.50309-93). В качестве вулканизирующих агентов были использованы п-хинондиоксим (п-ХДО) (ТУ 6-02-945-84) в сочетании с диоксидом марганца (ТУ 6-09-01-775-90). Использование данной вулканизирующей системы по-

зволяет провести «холодное» отверждение тиокола и бутадиен-нитрильного каучука одновременно. При вулканизации тиокола диоксидом марганца дополнительно используется дифенилгуанидин (ТУ 2491-001-43220031-2006) совместно с тиурамом (ГОСТ 740-76), оказывающий активное влияние на меркаптогруппы тиокола.

Резиновые смеси готовили в две стадии. На первой стадии в лабораторном смесителе пластикордере Брабендер при температуре 100<sup>0</sup>С со скоростью вращения роторов 60 об/мин изготавливали маточную резиновую смесь, в соответствии с рецептурой и режимом смешения. На второй стадии в маточные резиновые смеси на холодных вальцах вводили вулканизирующие агенты [6].

Определение прочности связи герметика с дюралюминием и сталью проводили по ГОСТ 209-75, определение предела прочности при сдвиге и отслаивании для резин по ГОСТ 14759-69. Испытание на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред проводили по требованиям ГОСТ 269-66 (продолжительность испытаний 72 часа).

Последнее время наблюдается устойчивое увеличение спроса на композиционные материалы клеевого назначения. Поэтому представлялось актуальным оценить адгезионные показатели композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука при варьировании соотношения каучук-тиокол.

В таблице 1 представлены адгезионные показатели композиции к различным субстратам (сталь, дюраль, резина). Из представленных данных видно, что максимальной адгезией к субстратам обладают эластомерные композиции с соотношением каучук/тиокол 90/10. При этом адгезионные показатели повышаются к стали в 4 раза, к дюралю в 2 раза и резине в 2 раза. Дальнейшее увеличение содержания тиокола в смеси приводит к снижению адгезионных характеристик. В данном случае тиокол начинает выступать уже в качестве пластификатора. При соотношении каучук/тиокол 90/10 введение тиокола

устраняет неблагоприятное влияние напряжений, возникающие в процессе образования клеевого слоя. Молекулы тиокола внедряются, прежде всего, между крупными надмолекулярными образованиями, разрушая их, и тем самым положительно влияют на формирование адгезионного соединения. Более низкая адгезия к дюралюминию объясняется наличием окисной пленки на поверхности субстрата, в результате чего отслаивание происходит преимущественно по оксидному слою.

**Таблица 1 – Адгезионные показатели композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола к различным субстратам (сталь, дюралюминий, резина на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-40 АМН)**

| Композиция, соотношение БНКС-40/тиокол | Прочность при отрыве, МПа* |        | Прочность при сдвиге, МПа* | Прочность при отслаивании, кН/м* |
|----------------------------------------|----------------------------|--------|----------------------------|----------------------------------|
|                                        | Сталь                      | Дюраль | Резина                     |                                  |
| БНКС-40                                | 0,2                        | 0,2    | 0,1                        | 0,12                             |
| 90/10                                  | 0,8                        | 0,4    | 0,2                        | 0,3                              |
| 80/20                                  | 0,7                        | 0,35   | 0,1                        | 0,2                              |
| 70/30                                  | 0,5                        | 0,3    | 0,07                       | 0,08                             |
| 60/40                                  | 0,2                        | 0,3    | 0,1                        | 0,06                             |

\*- адгезионный характер отрыва

Высокая термодинамическая гибкость и наличие в основной цепи химически связанной серы сообщает герметикам на основе полисульфидных олигомеров устойчивость к действию топлив, агрессивных сред. В связи с этим, использование тиоколов в составе композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков должно улучшить стойкость композиций к действию топлив и масел. Стойкость к действию нефтепродуктов исследовали по степени набухания композиций на основе смеси БНКС-40 и тиокола в таких средах, как бензин автомобильный АИ-92, моторное минеральное масло, охлаждающая жидкость «Тосол». Экспозиция проводилась при температурах 23 и 70 °С.

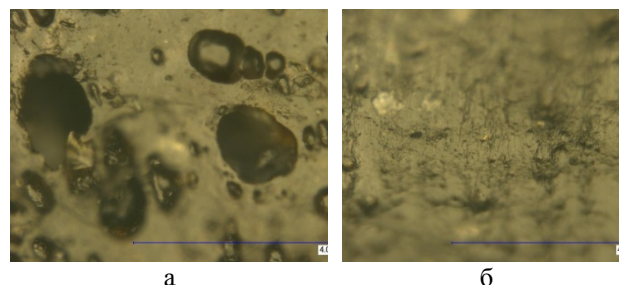
На рисунке 1 представлены зависимости степени набухания вулканизатов, при варьировании содержания тиокола в составе композиций при их экспозиции в бензине, минеральном масле и тосоле при температуре 23°С.

Как видно из рисунка 1 максимальная степень набухания характерна при экспозиции образцов в среде бензина, при этом вулканизаты на основе тиокола проявляют более высокую стойкость (в 2 раза) по сравнению с вулканизатом на основе бутадиен-нитрильного каучука. Для вулканизатов на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола степень набухания зависит от содержания тио-

кола в смеси. Наименьшая степень набухания наблюдается при содержании тиокола 20 масс.ч. При дальнейшем увеличении содержания тиокола степень набухания композиций резко возрастает. Вероятно, это связано с тем, что при увеличении содержания тиокола в композиции выше 20 масс.ч. происходит агрегация фазы тиокола, с уменьшением поверхности раздела фаз, что может привести к потере стабильности и частичному расслоению системы (рис.2). При этом, данные процессы могут оказывать негативное влияние на скорость и степень вулканизации композиций на основе смеси БНКС и тиокола, особенно принимая во внимание гетерогенный характер вулканизации, характерный для таких систем как п-ХДО и диоксид марганца.



**Рис. 1 - Степень набухания композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола при температуре 23°С в течении 72 часов**

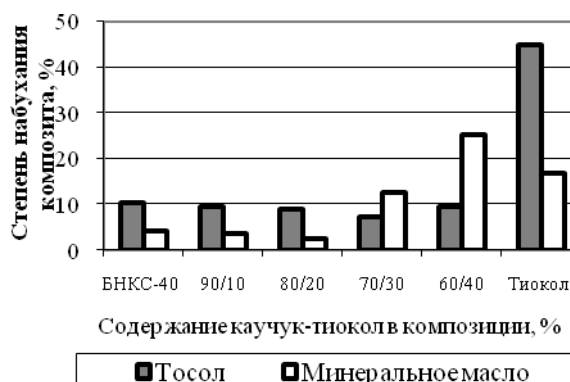


**Рис. 2 - Влияние содержания тиокола на микроструктуру образцов на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола а) соотношение каучук / тиокол 60/40; б) соотношение каучук / тиокол 80/20 (увеличение 1000)**

На рисунке 3 представлены показатели степени набухания исследуемых композиций в среде моторного масла и тосола при температуре 70°С в течении 72 часов.

Как видно из рисунка 3, вулканизаты на основе бутадиен-нитрильного каучука проявляют большую стойкость в данных средах при повышенной температуре, чем вулканизаты на основе тиокола. Это обусловлено, вероятно, меньшей термической стабильностью тиокола, из-за наличия в основной цепи лабильных сульфидных групп. Однако для композиций на основе смеси БНКС-40 и тиокола при содержании последнего не более 20 масс.ч. также характерна высокая стойкость к действию мо-

торного масла и тосола и соответствует уровню стойкости данных композиций при температуре 23°C.



**Рис. 3 - Степень набухания композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола при температуре 70°C в течении 72 часов**

Таким образом, установлено, что оптимальными адгезионными характеристиками и стойкостью к действию агрессивных сред обладают ком-

позиции на основе БНКС-40, содержащие не более 20 мас. ч. жидкого тиокола НВБ-2.

### Литература

1. Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического каучука / П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, 2-е изд. пер. Л: Химия, 1975. -69 с.
2. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин. - Казань: БИК «Дом печати», 2004.- 446 с.
3. Минкин В. С. Герметики на основе полисульфидных олигомеров / В. С. Минкин, Ю. Н. Хакимуллин, Ф. М. Палютин, Т. Р. Дебердеев. – монография – Изд-во «Наука». – Москва. – 2007. - 303 с.
4. Обзор. Синтез серосодержащих полимеров и их использование для модификации эластомеров. – М: ЦНИИ-Энефтехим, 1992.- 53 с.
5. Аверко-Антонович Л. А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе / Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Р. А. Смыслова, Л: Химия, 1983.- 189 с.
6. Слободкина К. Н. Особенности вулканизации и упруго-прочностные свойства композиций на основе смеси бутадиен-нитрильного каучука и тиокола / К. Н. Слободкина, Т. В. Макаров, Р. Ф. Сираева, С. И. Вольфсон // Вестник Казан.технол. ун-та.- 2011. - №14, т.14, с.114 - 118.

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