

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-хинондиоксид (п-ХДО) (ТУ 6-02-945-84) в сочетании с диоксидом марганца (ТУ 6-09-01-775-90). Использование данной вулканизирующей системы позволяет 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 1000С 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	0,2	0,2	0,1
Дюраль	0,12	0,12	0,12
Резина	0,8	0,4	0,2
БНКС-40	0,2	0,3	0,3
80/20	0,7	0,35	0,1
0,1	0,2	0,7	0,3
70/30	0,5	0,3	0,07
0,08	0,08	0,08	0,08
60/40	0,2	0,3	0,1
0,06	0,06	0,06	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 тиокола 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°C в течении 72 часов а б 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°C 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 моторного 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 композиции на основе БНКС-40, содержащие не более 20 мас. ч. жидкого тиокола НВБ-2.