

УДК 678.4.026

Е. П. Усс, аспирант (БГТУ); А. В. Касперович, доцент (БГТУ); Ж. С. Шашок, доцент (БГТУ)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РЕЗИН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ**

Определяющее влияние на ресурс работы уплотнителей оказывают технические характеристики резины. Модифицирование существующих каучуков и резин является одним из наиболее доступных способов улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств эластомерных композиций, поскольку позволяет получать резины с заданными свойствами без существенного изменения технологии их производства. Предложен вариант модифицирования резиновых уплотнителей в жидком полиоксиэтиленгликоле. Статья посвящена исследованию структуры и свойств вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков с серной и полуживотной вулканизирующими системами. Результаты исследований показали, что модифицирование в жидкой среде позволяет получать резины с увеличенной плотностью поперечных сшивок, что обеспечивает улучшение ряда эксплуатационных показателей эластомерных композиций. Установлено, что наилучший комплекс свойств достигается при термостатировании в среде полиэтиленгликоля резин на основе БНКС-18 и БНКС-40 при температуре 140°C в течение 60 и 75 мин соответственно.

The determining influence on a resource of work of sealants is rendered with technical characteristics of rubber. Modifying of existing raw rubbers and vulcanizates is one of the most accessible ways of improvement of physico-mechanical and operational properties of elastomer compositions as allows to receive rubbers with the set properties without essential change of technology of their manufacture. The authors offer new variant of modifying of rubber sealants in liquid polyethylene glycol. The article is devoted to research of structure and properties of vulcanizates based on butadiene-nitrile rubbers with the sulfur and semi-effective curing systems. Results of researches have shown, that modifying in the liquid environment allows receiving rubbers with the increased crosslink density, which provides improvement of some operational parameters of elastomer compositions. It is established, that the best complex of properties is achieved at thermostating in polyethylene glycol of rubbers based on NBR-18 and NBR-40 at temperature 140°C during 60 and 75 min respectively.

**Введение.** Развитие современного машиностроения требует создания и постоянного совершенствования уплотнительных устройств на основе эластомерных материалов, обеспечивающих герметизацию соединений деталей машин и аппаратов. Уплотнительные детали работают в жестких условиях эксплуатации, при этом доступ к ним ограничен, а срок их службы должен быть не менее, чем срок эксплуатации базовых элементов.

В связи с этим требования, предъявляемые к современным конструкционным полимерным материалам, и определяют интенсификацию фундаментальных исследований с целью изыскания совершенно новых нетрадиционных способов модифицирования полимеров. При этом недопустимо значительное удорожание быстроизнашивающихся деталей и существенное изменение технологии их производства.

Необходимые свойства уплотнительных материалов могут быть достигнуты при поверхностно-объемном модифицировании резин в жидкой среде. Проведенные ранее исследования свидетельствуют об улучшении ряда эксплуатационных показателей изделий, при этом на поверхности резины формируется полимерная пленка, обладающая озоностойкими свойствами [1].

**Основная часть.** Целью данной работы являлось исследование взаимосвязи структуры и

свойств вулканизатов, модифицированных в жидкой среде.

Сущность модифицирования формовых резинотехнических изделий заключается в следующем: вначале резину подвергают вулканизации в пресс-форме, а затем термостатированию в жидкой среде при температуре 140°C и различных временных параметрах [2].

В качестве жидкой среды использовали полиоксиэтиленгликоль или, как принято его называть, полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярной массой 400, представляющий собой бесцветную вязкую жидкость с незначительным характерным запахом. Выбор ПЭГ в качестве теплоносителя обоснован в работе [2]. В качестве объектов исследования были выбраны эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильных каучуков марок БНКС-18 и БНКС-40 с полуживотной и серной вулканизирующими системами соответственно. Резины на основе данных каучуков применяются в основном для производства уплотнительных изделий, работающих в среде масла и бензина. Для сравнения использовали исходные резины, свулканизованные в прессе при температуре 143°C в течение 30 мин.

Физико-механические свойства исследуемых материалов определяли на разрывной машине Тензометр Т 220 DC (ф. Alpha Technologies) в соответствии с ГОСТ 270-75. Твердость

по Шору А резин измеряли на приборе DIGI-TEST Автомат (ф. Vareis) по ГОСТ 263-75. Накопление остаточной деформации сжатых образцов оценивали после старения при 100°C в течение 24 ч в соответствии с ГОСТ 9.029-74.

Плотность поперечного сшивания модифицированных вулканизатов определяли по уравнению Флори – Ренера на основании данных равновесного набухания в толуоле при температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  [3].

Исследование морфологии исходной и модифицированной резины проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического микроанализа EDX JED-2201 (ф. Jeol).

В табл. 1 представлены данные по условной прочности при растяжении, относительному удлинению при разрыве, твердости в зависимости от продолжительности термостатирования исследуемых вулканизатов.

Из данных таблицы видно, что увеличение продолжительности термостатирования резин на основе БНКС-18 до 60 мин, а резин на основе БНКС-40 до 75 мин приводит к снижению равновесной степени набухания и соответственно увеличению густоты сетки; дальнейшее модифицирование снижает плотность поперечных сшивков и приводит к ухудшению свойств вулканизатов. При этом наибольшей плотности цепей сетки соответствует максимальное значение условной прочности при растяжении.

Поскольку полиоксиэтиленгликоль представляет собой неионогенное поверхностно-активное вещество, то увеличение плотности сетки может быть связано с коллоидно-химическими процессами, протекающими в резине [4, 5]. На основании полученных данных можно предположить, что молекулы низкомолекулярного ПЭГ проникают как в поверхностные слои обрабатываемого изделия, так и в объем резин на основе БНКС с различной полярностью, а дальнейшее действие ПЭГ может быть связано с образованием межмолекулярных химических связей между концевыми ОН-группами полиэтиленгликоля и нитрильными группами каучука.

Следует отметить, что применение низкомолекулярного полиоксиэтиленгликоля оказывает наибольшее влияние на прочность резин на основе БНКС-18, что, вероятно, связано с тем, что в бутадиен-нитрильных каучуках ПЭГ ведут себя как поверхностно-активные вещества со значительной дифильностью молекул [5]. Известно [4], что поверхностно-активное вещество в среде каучука образует так называемые обратные мицеллы (полярные группы дифильных молекул концентрируются в ядре мицеллы), при этом происходит сольбилизация нерастворимых в эластомере компонентов вулканизирующей системы. При термостатировании в присутствии ПЭГ можно предположить, что ассоциаты нитрильных групп и полярные вулканизирующие агенты сольбилизируются в полярном ядре обратных мицелл ПЭГ.

Таблица 1

#### Влияние степени поперечного сшивания на физико-механические свойства вулканизатов

Продолжительность термостатирования, мин	Равновесная степень набухания, %	Концентрация поперечных связей $n \cdot 10^{-19}$ , см <sup>-3</sup>	Плотность поперечного сшивания, $\nu \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору А, усл. ед.
Резина на основе БНКС-18						
Исходная	2,16	13,3	2,22	10,70	200	74,2
30	2,34	11,6	1,92	10,20	245	73,0
45	2,16	13,3	2,22	11,01	220	75,5
60	2,08	14,8	2,46	12,00	210	76,4
75	2,14	14,0	2,32	11,58	210	75,7
90	2,20	13,7	2,28	11,33	210	75,6
Резина на основе БНКС-40						
Исходная	2,48	5,35	0,88	10,51	260	75,0
30	2,76	4,3	0,71	9,44	285	71,6
45	2,70	4,4	0,73	10,03	270	74,0
60	2,48	5,3	0,88	10,45	260	75,4
75	2,40	5,5	0,92	10,99	260	77,0
90	2,53	5,1	0,84	10,17	250	76,6

При этом благодаря локальному концентрированию и выгодной взаимориентации в мицеллах ПЭГ наблюдается увеличение скорости химических реакций, приводящих к повышению густоты сетки. Снижение эффективности действия ПЭГ в резинах на основе более полярного каучука БНКС-40, вероятно, объясняется различиями в структуре бутадиен-нитрильных каучуков с разным содержанием нитрильных групп. В данном случае ассоциации нитрильных групп и концентрированию их в мицеллах ПЭГ препятствует сильное межмолекулярное взаимодействие. В связи с этим, вероятно, можно полагать, что в этих резинах происходит ассоциация молекул ПЭГ с соседними полярными макромолекулами каучука с образованием дополнительных физических вулканизационных узлов. Данный факт указывает на специфичность строения модифицированных резин и обуславливает более высокие физико-механические показатели по сравнению с исходной резиной.

Таким образом, при модифицировании в жидкой среде меняется молекулярная структура вулканизационной сетки и улучшается комплекс упруго-прочностных свойств резин.

Остаточная деформация при сжатии (ОДС) является важным показателем для оценки герметизирующей способности уплотнительных резин. В связи с этим представляло интерес изучить уровень накопления ОДС модифицированных вулканизатов (рис. 1).

Как известно [6], накопление ОДС в резинах на основе бутадиен-нитрильных каучуков в основном зависит от содержания акрилонитрила в каучуке, структуры и плотности пространственной сетки, условий испытаний.

Из данных табл. 1 и рис. 1 видно, что большей степени сшивания соответствует наименьший уровень накопления остаточных деформаций. Это, вероятно, можно объяснить тем, что при термостатировании в полиэтиленгликоле образование более плотной сетки прочных поперечных химических связей затрудняет реализацию межмолекулярных физических взаимодействий, а, следовательно, способствует более полному восстановлению образца после снятия нагрузки [4]. При малой густоте сшивания между цепями макромолекул возникают слабые межмолекулярные взаимодействия, которые под действием температуры и деформации сжатия могут легко распадаться и образовываться в новых местах, фиксируя сетку в напряженном состоянии, что приводит к увеличению уровня накопления остаточных деформаций сжатия.

Следует отметить, что наименьшим значением ОДС обладают вулканизаты, содержащие моносουλфидные и углерод-углеродные связи [6]. В связи с этим можно предположить, что при модифицировании в жидкой среде снижение уровня накопления ОДС происходит в результате разрушения слабых полисульфидных связей вулканизатов, сопровождающихся снижением степени их сульфидности.

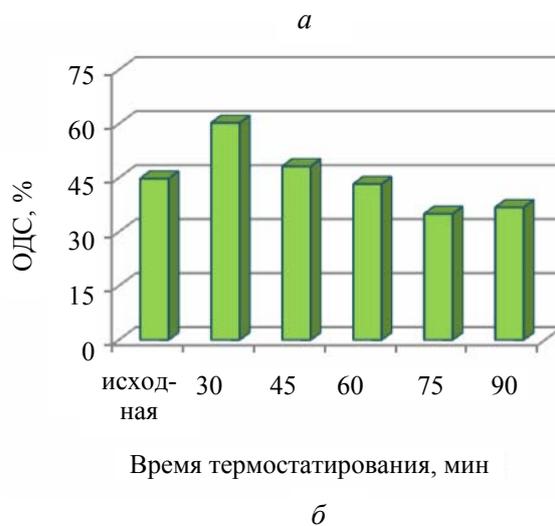
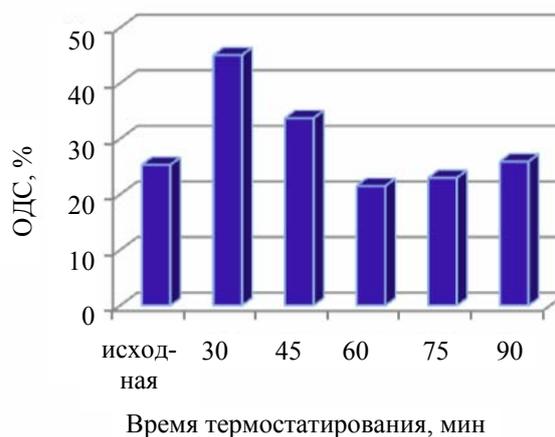


Рис. 1. Изменение сопротивления накоплению остаточных деформаций при сжатии исследуемых эластомерных композиций  
 а – резины на основе БНКС-18;  
 б – резины на основе БНКС-40

Для получения данных о влиянии модифицирования на структуру резин были исследованы верхний и внутренний срезы стандартных образцов резины, используемых при определении уровня ОДС. При этом плотность сшивков определяли для резин на основе БНКС-18 и БНКС-40, модифицированных в жидкой среде при температуре 140°C в течение 60 и 75 мин соответственно. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2

## Плотность поперечного сшивания в различных срезах образца

Срез образца	Равновесная степень набухания, %	Концентрация поперечных связей $n \cdot 10^{-19}$ , см <sup>-3</sup>	Плотность поперечного сшивания, $\nu \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	Равновесная степень набухания, %	Концентрация поперечных связей $n \cdot 10^{-19}$ , см <sup>-3</sup>	Плотность поперечного сшивания, $\nu \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>
	исходная			модифицированная		
Резина на основе БНКС-18						
Верхний	2,16	13,50	2,24	2,08	14,90	2,47
Внутренний	2,39	11,30	1,87	2,23	12,40	2,06
Резина на основе БНКС-40						
Верхний	2,47	5,36	0,89	2,35	5,71	0,95
Внутренний	2,61	5,04	0,84	2,49	5,18	0,86

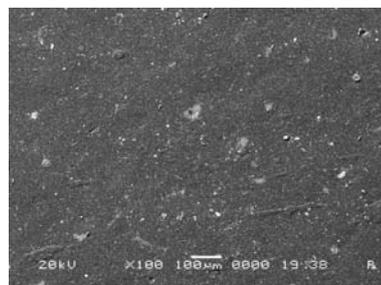
Из данных табл. 2 следует, что плотность поперечного сшивания модифицированных резин выше во внешних слоях по сравнению с исходной резиной, причем плотность сшивания во внутренних слоях у модифицированной резины на основе БНКС-40 достигает значения плотности сшивания в верхних слоях исходной резины. Полученные данные свидетельствуют об изменении структуры эластомерной композиции при поверхностно-объемном модифицировании в жидком полиоксиэтиленгликоле.

Таким образом, модифицирование в ПЭГ позволяет получать резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков со значительно большей плотностью сетки, при которой наблюдаются более низкие значения остаточных деформаций.

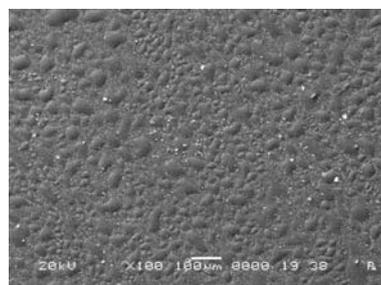
Для изучения структуры исходных и модифицированных резин на основе БНКС-18 были проведены микроскопические исследования поверхностных и внутренних срезов стандартных образцов резин, используемых при определении ОДС. В ходе исследования поверхностного и внутреннего слоев модифицированных вулканизатов обнаружены существенные морфологические изменения, которые, по-видимому, приводят к изменению технических показателей исследуемых резин (рис. 2). Из рис. 2 (б, в) видно, что модифицированные резины характеризуются измененной структурой как поверхности, так и объема образца, что не наблюдается у исходной резины (рис. 2, а). При деформации резин наличие таких микронеровностей, вероятно, может облегчить ориентацию макромолекул по направлению приложения нагрузки, что приводит к улучшению упруго-прочностных свойств вулканизатов.

Таким образом, улучшение физико-механических свойств модифицированных резин, вероятно, связано со структурными изме-

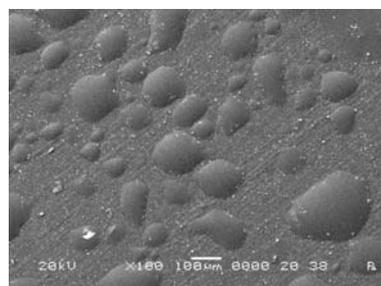
нениями в эластомерной матрице и повышением плотности сетки вулканизатов.



а



б



в

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности (б) и внутреннего слоя (в) исходной (а) и модифицированной (б, в) резин

**Закключение.** Таким образом, анализ структуры модифицированных резин показал, что модифицирование в жидкой среде приводит к

увеличению плотности поперечного сшивания и улучшению упруго-прочностных свойств резин, а также позволяет снизить скорость накопления остаточной деформации в процессе их старения в сжатом состоянии.

### Литература

1. Обеспечение озоностойкости РТИ из резин на основе БНК путем их модификации / И. С. Пятов [и др.] // Каучук и резина, 2007. – № 2. – С. 14.

2. Усс, Е. П. Влияние теплоносителя на свойства вулканизатов / Е. П. Усс, А. В. Касперович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – Минск, 2008. – Вып. XVI. – С. 90–93.

3. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

4. Донцов, А. А. Процессы структурирования эластомеров / А. А. Донцов. – М.: Химия, 1978. – 288 с.

5. Особенности структурообразования серных вулканизатов бутадиен-нитрильных каучуков с полиоксиэтиленгликолями / А. Г. Фомин [и др.] // Каучук и резина, 1980. – № 10. – С. 12–15.

6. Федюкин, Д. Л. Технические и технологические свойства резин / Д. Л. Федюкин, Ф. А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.

*Поступила 26.03.2010*