

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДИСПЕРГАТОРОВ НА ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРКАУЧУКОВ

Из всех применяемых в промышленности эластомеров фторкаучуки являются самыми лучшими по стойкости к высоким температурам и к набуханию в маслах. Большим стимулом для широкого использования фторкаучуков в промышленности является их относительно невысокая, по сравнению с некоторыми другими каучуками специального назначения, стоимость.

Благодаря ценному комплексу свойств, фторкаучуки могут найти широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. При правильном выборе вулканизирующей группы, наполнителей и других ингредиентов на основе фторкаучуков можно получить разнообразные композиционные материалы на основе эластомеров, удовлетворяющие высоким требованиям автомобильной и других отраслей промышленности.

В отличие от эластомерных композиций, на основе углеводородных ненасыщенных каучуков, содержащих много различных ингредиентов (наполнители, вулканизирующие агенты, ускорители вулканизации, активаторы, диспергаторы, пластификаторы, антискорчинги и др.), смеси на основе фторкаучуков содержат обычно только три типа ингредиентов: наполнители, акцепторы галогенводорода и вулканизирующие агенты.

В качестве основных объектов исследования использовали резиновые смеси на основе фторкаучука Вайтон GLT.

Для фторкаучуков характерно, что в интервале температур от 90 до 120°C при вальцевании не происходит образование шкурки и полимер крошится. Это явление может быть обусловлено либо специфическим изменением формы полимерных цепей и надмолекулярной структурой, либо неблагоприятным молекулярно-массовым распределением. Процесс самослипания при вальцевании и формовании сильно зависит от условий обработки. Фторсополимеры при вальцевании на холодных вальцах не деструктируются. Однако отсутствие деструкции – явление кажущееся и носит характер суммарного процесса. Таким образом, фторкаучуки при вальцевании не пластицируются. Показатель вязкости по Муни при их вальцевании в течение 30 мин

при температуре 30°C практически не меняется.

Изготовление смесей из фторкаучуков производили на вальцах при скорости вращения переднего вала 28 и заднего – 40 об/мин. Вулканизирующий агент вводили в смесь медленно при относительно холодных вальцах (20–60°C). В первую очередь в каучук вводили акцепторы кислоты, затем наполнители и пластификаторы и в последнюю очередь вулканизирующие агенты. Перед снятием смеси с вальцов ее пропускали через тонкий зазор, чтобы удалить пузырьки воздуха. Для улучшения распределения ингредиентов в каучуке смеси после нескольких часов отдыха вновь подвергали дополнительному рафинированию через плотно прижатые один к другому валки с последующим 5-ти минутным вальцеванием. Вулканизацию проводили в две стадии: формование в прессе и довулканизация в термостате. Термостатирование проводили в термостате с внутренними стенками из нержавеющей стали с максимальной циркуляцией горячего воздуха и хорошей вентиляцией для удаления паров воды и других продуктов вулканизации в течение 24 ч при температуре 240°C.

Испытания проводили на вискозиметре Муни марки «RNGi» типа ИО. Частота вращения ротора составляла $2,0 \pm 0,1$ об/мин. В соответствии с ГОСТ 12535-84 с помощью ротационной вискозиметрии определяли следующие показатели, характеризующие технологические свойства композиций: вязкость, склонность к преждевременной вулканизации (время начала подвулканизации и скорость подвулканизации). Значение вязкости резиновых смесей определяли при температуре 100°C, а время начала подвулканизации и скорость подвулканизации – при 120°C. Количество вводимых диспергаторов составляло 0,25 мас. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Для улучшения диспергируемости и повышения растекаемости резиновой смеси на основе фторкаучука Вайтон GLT использовали диспергаторы, соединения 1–10, представляющие собой сложные эфиры и амиды алифатических перфторкислот (соединения 1–7), а также производные перфторциклогександикарбоновой кислоты (соединения 8–10): 1) $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CONHC}_m\text{H}_{2m+1}$, где $n = 2, 3, m = 10 - 14$; 2) $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CONHC}_m\text{H}_{2m+1}$, где $n = 1, m = 10 - 14$; 3) $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$, где $n = 1$; 4) $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHC}_m\text{H}_{2m+1}$, где $n = 1 - 5$, $m = 10 - 14$; 5) $(\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2)_4\text{C}$ – тетраперфторпеларгонат пентаэритрита; 6) $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$, анид перфторпеларгоновой кислоты; 7) $\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$, анид 9-хлорперфторпеларгоновой кислоты; 8) цикло- C_6F_{10} -1,2-($\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$)₂, -1,2-бис-(2-этилгексиловый) эфир перфтор-

циклогександикарбоновой кислоты, ТУ 2389-067-00209409-2008; 9) цикло- $C_6F_{10}1,2-(COONHC_6H_5)_2$, 1,2-бис-(анилид) перфторциклогексан-дикарбоновой кислоты; 10) цикло- $C_6F_{10}1,2(COOSCH_2CH=CH_2)_2$, диаллиловый эфир 1,2-перфторциклогександикарбоновой кислоты [1].

Изучение кинетических характеристик вулканизации резиновых смесей с использованием 1–10 диспергаторов показало, что с увеличением содержания диамина в эластомерной композиции уменьшается вязкость, повышается растекаемость резиновых смесей в сравнении с исходной композицией и эти показатели выше для композиций, содержащих диспергаторы 5–7. Кроме того, наблюдается также увеличение скорости и уменьшение оптимального времени вулканизации резиновых смесей. Вероятно, это связано с тем, что при вулканизации блокированным диамином образуются сшивки, не содержащие между полимерными цепями амино- и иминогруппы, склонные при повышенных температурах к гидролизу. Поэтому вулканизаты более устойчивы к термоокислительному старению.

При сравнении комплекса показателей для образцов 1 и 2 было установлено, что увеличение дозировки гексаметилендиамина и одновременно значительном (в два раза) увеличении содержания в композиции гидроксида кальция (акцептора галогеноводородов) приводит к значительному увеличению вязкости, условной прочности при растяжении, твердости, но при этом все показатели после старения улучшаются. Вероятно, гидроксид кальция, связывая фтороводород, оказывает значительное влияние на формирование структуры вулканизационной сетки, причем важную роль играет разрушение глобулярной структуры каучука. Для фторкаучуков характерно сильное межмолекулярное взаимодействие и это влияет на физико-механические показатели, которые можно варьировать различным содержанием компонентов вулканизирующей группы.

При сравнении комплекса показателей для образцов 3 и 4 было установлено, что увеличение дозировки гексаметилендиамина в композиции приводит к значительному снижению вязкости, условной прочности при растяжении, твердости, но при этом все показатели после старения улучшаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочанов А.С., Пичхидзе С.Я., Подсевалов П.В. Новые диспергаторы для резиновой смеси на основе СКФ-26 // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: материалы XI Юбилейной науч.-практ. конф. М.: НИИШП, 2005. С. 99–100.