

УДК 678.4

В. А. Седых, проф., канд. техн. наук;
С. С. Никулин, проф., д-р. техн. наук (ВГУИТ, г. Воронеж);
В. М. Мисин, вед. научн. сотр., д-р. хим. наук (ИБХФ РАН, г. Москва)
Н. С. Никулина, ст. преп., канд. техн. наук (Воронежский институт
повышения квалификации сотрудников ГПС МЧС России, г. Воронеж)

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИБУТАДИЕНА ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛОМ

Полибутадиен марки СКД (ГОСТ 14924-75) – аморфный ненасыщенными каучук линейной стереорегулярной структуры, незаменимая основа вулканизатов эксплуатируемых в условиях динамических деформаций и низких температур.

К недостаткам СКД относятся плохие технологические свойства и склонность к хладотекучести. Последний недостаток затрудняет его транспортировку и хранение. Устранение хладотекучести и регулирование вязкости расплава одна из задач совершенствования потребительских свойств СКД [1, 2].

Модифицирующая добавка - поливинилкарбазол (ПВК) представляет собой прозрачный бесцветный термопластичный аморфный полимер, растворяющийся в ароматических и хлорированных углеводородах. Объемные карбазольные группы придают ему высокую теплостойкость, гидрофобность, химическую стойкость и повышенную хрупкость.

Цель работы – изучение влияния добавки поливинилкарбазола, вводимой на стадии выделения полимера, на совместимость с полибутадиеном и его технологические и реологические свойства.

Введение в СКД добавок поливинилкарбазола (до 5% масс. на каучук) осуществлялось смешением толуольных растворов с последующим высушиванием пленок при 30°C – 72ч.

С ростом содержания ПВК пленки теряли прозрачность, конфекционную клейкость и приобретали белесый оттенок. Отмечено, что, при содержании до 5% масс. ПВК в СКД в пленках не наблюдалось появление отдельных фаз.

Изучение реологических показателей товарного СКД (хладотекучести).

Образцы пленок полибутадиена с содержанием ПВК 0, 1, 3 и 5 % масс. до и после вальцевания испытывались на хладотекучесть.

Набранные из пленок столбики подвергали нагрузке 49Н в пластометре при 20°C. Затем вычисляли скорость деформирования каучука.

Далее образцы каучука в присутствии ПВК подвергали сдвиговым воздействиям в зазоре лабораторных вальцов ЛБ320 160/160 при 20°C и повторно определяли скорость хладотекучести каучука.

Установлено уменьшение скорости хладотекучести с 0,05 до 0,02 мм/с с увеличением содержания ПВК от 0 до 5 % масс. В образцах, подвергнутых предварительному сдвиговому воздействию, обнаружена зависимость сглаживалась. Так, с увеличением содержания ПВК в СКД, уменьшение скорости хладотекучести стало незначительным с 0,05 до 0,04 мм/с. По-видимому, после сдвигового воздействия, в ходе восстановления надмолекулярной структуры каучука в присутствии ПВК, требуется большее время.

Изучение реологических показателей расплава СКД.

Исходный полибутадиен с содержанием ПВК 0, 1, 3 и 5% масс. не подвергнутый механо-термоокислительному воздействию продавливался через капилляр диаметром 2,1 мм вискозиметра ИИРТ – 5М при 190 °С и нагрузке 96,4 Н.

Кинетика изменения текучести расплава (ПТР) не подвергнутого механо-, термоокислительной деструкции СКД при различном содержании ПВК описывалась ломанной линейной зависимостью.

Показано, что кинетика изменения ПТР расплава каучука в присутствии ПВК включала 2-а периода: 1-й – интенсивное падение текучести (увеличение вязкости) по причине стабилизации температурного режима и выдавливания низкомолекулярных фракций; 2-й – медленное (на порядок) снижение текучести расплава СКД [3]. Определены расчетные временные границы периодов.

Это объяснялось образованием надмолекулярных структур в каучуке при 190°C [2].

Далее воспроизводились условия переработки СКД при изготовлении резиновых смесей.

Полибутадиен в присутствии поливинилкарбазола 0, 1, 3 и 5% масс. подвергался сначала механодеструкции на холодных вальцах, статическому термоокислительному воздействию при температуре 110°C в течение 1 ч, а затем сдвиговому воздействию при 190°C (капилляр вискозиметра).

Кинетика изменения ПТР подвергнутого механо-, термоокислительной деструкции СКД при различном содержании ПВК так же описывалась ломанной линейной зависимостью.

Установлено влияние добавок ПВК на вязкость расплава обработанного каучука.

Предварительное механо-, термоокислительное воздействие на исходный каучук без ПВК привело как к снижению уровня начальной

вязкости расплава, так и увеличению скорости восстановления вязкости в 1-м периоде. В результате продолжительность 1-го периода кинетики изменения вязкости расплава сократилась почти в 1,5 раза (с 2,9 до 1,9 мин).

В присутствии ПВК механо-, термоокислительное воздействие на каучук привело к росту продолжительности 1-го периода кинетики изменения вязкости расплава с 2,9 до 2,4-2,9 мин за счет снижения скорости, повышению уровня вязкости расплава СКД во 2-м периоде, а также выравниванию скорости роста вязкости в этом периоде [3].

Таким образом, изучено влияние добавок ПВК на такие технологические свойства каучука СКД как хладотекучести и реологические показатели его расплавов.

Доказана термодинамическая совместимость СКД с ПВК при содержании до 1 % масс., и, наоборот, нарушение совместимости при содержании последнего 5% масс. и более.

Показана возможность использования ПВК в СКД в качестве реологической добавки (до 3% масс.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришин, Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных) : монография. Ч. 1 / Б. С. Гришин; Федер. агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань : 2010. – 506 с.

2. Марк, Дж. Каучук и резина. Наука и технологии. Монография. Пер. с англ.: Научное издание/ Дж. Марк, Б. Эрман, Ф. Эйрич (ред.) – Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2011. – 768 с.

3. Коровина, В.С. Термоокисление полибутадиена в присутствии поливинилкарбазола / В.С. Коровина, К.А. Алексеев, В.А. Седых // Инновации в области химии и технологии высокомолекулярных соединений («РМС-2019»): материалы 2-го всероссийского этапа VII международного конференции-конкурса и 1-го научно-технического форума «Полимеры - материалы будущего», Воронеж, 27-28 мая 2019. С. 86–91.