

## ПОВЫШЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БНКС

Касперович А.В., Шашок Ж.С., Побединская Н.П., Козинец Е.П.,  
Прокопчук И.Н., Курильчик О.В.

Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, Беларусь

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНКС) нашли широкое применение для изготовления различных маслобензостойких резиновых технических изделий благодаря высокой стойкости к действию масел и других агрессивных агентов. В то же время многие виды изделий на основе данного каучука эксплуатируются в условиях воздействия не только среды, но и повышенных температур.

Сопротивленне термическому старению резин на основе БНКС возрастает при повышении содержания акрилонитрила в каучуке. Применение эффективных систем вулканизации также позволяет значительно замедлить снижение физико-механических показателей резин после старения. Традиционным же способом повышения теплостойкости эластомерных композиций является применение термостабилизаторов /1/.

На кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов в течение нескольких лет проводились научные работы по определению эффективности действия соединений пространственно-затрудненных аминов в качестве стабилизаторов эластомерных композиций. На основании результатов исследований нескольких десятков веществ было выбрано наиболее перспективное соединение – МШ-66.

Ранее проводились исследования МШ-66 в резиновых смесях на основе каучуков общего назначения, предназначенных для выпуска деталей покрышки. В этой связи представляло интерес, данный стабилизатор ввести в резиновую смесь на основе каучука специального назначения БНКС-28 /2/.

Основные свойства БНКС зависят от содержания в них связанного нитрила акриловой кислоты (НАК). С увеличением его содержания повышаются прочностные свойства, твердость, износостойкость, стойкость к набуханию в алифатических средах, стойкость к тепловому старению. В то же время существенно снижается эластичность и морозостойкость, повышается теплообразование при многократных деформациях. Рецептатура резиновой смеси представлена в табл. 1.

Рецептура резиновой смеси на основе БНКС-28 для производства формовых резиновых изделий

Наименование ингредиентов	На 100 мас. ч. каучука
БНКС-28	100,00
Тиурам Д	0,60
Сульфенамид Ц	2,00
N,N-дитиодиморфолин	2,20
Белила цинковые	5,00
Кислота стеариновая	2,00
Диафен ФП	1,00
Ацетонанил Р	2,00
Углерод технический П-234	30,00
Углерод технический П-803	85,00
Пластификатор ДБФ	8,50
Пластификатор масло ПН-6	0,06
Канифоль	3,00
Ангидрид фталевый	0,60
Итого	242,00

В резиновую смесь вводились комбинации диафена ФП:ПЗА в соотношении 1:4; 2:3; 3:2; 4:1. Общее содержание стабилизирующей системы составляло для резиновой смеси на основе БНКС-28 – 1 мас. ч.. В качестве образцов сравнения использовались резиновые смеси и вулканизаты содержащие промышленный стабилизатор диафен ФП.

Для получения резин с заданным комплексом свойств необходимо обеспечить определенную степень поперечного сшивания каучука путем введения в резиновые смеси определенного количества вулканизирующих веществ. При этом число образовавшихся поперечных связей будет зависеть от природы каучука, природы и содержания вулканизирующего вещества, ингредиентов входящих в состав резиновой смеси.

Введение различных ингредиентов даже в небольших количествах способно ускорить или затормозить процесс вулканизации. В связи с этим представляло интерес изучить влияние пространственно-затрудненных аминов на кинетику вулканизации резиновых смесей, используемых для производства резинотехнических изделий. В табл. 2 приведены данные полученные на реометре ОДР 2000 (при температуре вулканизации – 143 °С) при исследовании резиновой смеси на основе каучука БНКС-28.

Кинетика вулканизации исследуемых резиновых смесей на основе БНКС

Наименование показателя	Состав стабилизирующей системы					
	без стабилизатора	диафен ФП	диафен ФП:МШ-66 4:1	диафен ФП:МШ-66 3:2	диафен ФП:МШ-66 2:3	диафен ФП:МШ-66 1:4
Минимальный крутящий момент ML, dNm	7,93	7,91	8,06	8,56	8,26	8,12
Время начала вулканизации $t_s$ , мин	3,62	3,24	3,49	3,43	3,16	3,67
Время достижения заданной степени вулканизации $t_{50}$ , мин	6,25	5,31	5,78	5,69	5,37	5,78
Оптимальное время вулканизации $t_{90}$ , мин	9,13	8,45	8,88	8,82	8,03	8,20
Скорость вулканизации $R_v$ , dNm/мин	12,28	14,25	13,04	13,21	12,23	12,42

Данные таблицы показывают, что оптимальное время вулканизации для всех исследуемых резиновых смесей составляет немногим более 8 мин. Так, для резиновой смеси содержащей промышленный стабилизатор оптимальное время вулканизации ( $t_{90}$ ) равно 8,45 мин., а для резиновой смеси содержащей комбинацию Диафена ФП + МШ-66 в соотношении 2:3 – это время составляет 8,03 мин. Наибольшее оптимальное время вулканизации имеет резиновая смесь содержащая комбинацию Диафен ФП + МШ-66 в соотношении 4:1 – 8,88 мин. Резиновая смесь, не содержащая стабилизатор имеет оптимальное время вулканизации 9,13 мин.

Скорость вулканизации исследуемых резиновых смесей, содержащих различные комбинации Диафен ФП + МШ-66 составляет 12,23 - 13,21 dNm/мин.

Таким образом, результаты исследования на реометре ОДР 2000 показали, что введение соединения класса пространственно-затрудненных аминов – МШ-66 не оказывает значительного влияния на кинетику вулканизации резиновой смеси и не требует изменения технологических режимов вулканизации для получения высококачественного изделия.

Предварительное исследование соединений класса пространственно-затрудненных аминов (ПЗА) показали, что они являются стабилизаторами

комплексного действия и обеспечивают защиту резин от различных видов старения.

Эффективность действия МШ-66 в качестве термостабилизатора определялось по изменению физико-механических показателей вулканизатов путем термостарения образцов в термошкафу при 100 °С в течение 120 часов. В табл.3 приведены результаты исследований резин на основе БНКС-28 до и после термостарения.

Таблица 3

Изменение физико-механических показателей резин на основе БНКС-28 в процессе теплового старения (100 °С, 120 часов)

Тип стабилизирующей системы	До старения		После 120 часов старения при 100 °С	
	условная прочность при растяжении, МПа	относительное удлинение при разрыве, %	условная прочность при растяжении, МПа	относительное удлинение при разрыве, %
Без стабилизатора	12,65	150	8,25	60
Диафен ФП 2,0 мас.ч.	14,88	180	14,09	90
Диафен ФП + МШ-66 1 : 4	14,65	170	14,9	80
Диафен ФП + МШ-66 2 : 3	13,88	160	14,5	80
Диафен ФП + МШ-66 3 : 2	14,22	160	14,9	100
Диафен ФП + МШ-66 4 : 1	14,35	160	14,8	100

Как видно из таблицы, вводимые комбинации стабилизаторов позволяют повысить стойкость резин к тепловому старению.

В табл.4 представлены коэффициенты стойкости к старению резиновой смеси на основе БНКС-28 по условной прочности при растяжении ( $K_{\sigma}$ ) и относительному удлинению при разрыве ( $K_{\epsilon}$ ).

При сравнении коэффициентов стойкости к старению по условной прочности при растяжении ( $K_{\sigma}$ ) и относительному удлинению при разрыве ( $K_{\epsilon}$ ) видно, что вулканизаты, содержащие исследуемые стабилизаторы в комбинации с промышленным стабилизатором Диафеном ФП в меньшей степени подвержены тепловому старению по сравнению с резинами, содержащими только Диафен ФП.

Наибольшую защиту от теплового старения по условной прочности при растяжении обеспечивает комбинация Диафен ФП + МШ-66 в соотношении 2:3 ( $K_{\sigma} = 1,05$ ) и Диафен ФП + МШ-66 в соотношении 4:1

( $K\sigma = 1,03$ ). Коэффициент стойкости к старению для вулканизата с Диафеном ФП составил  $K\sigma = 0,95$ .

Таблица 4

Коэффициенты стойкости к старению резин на основе БНКС-28 по условной прочности при растяжении ( $K\sigma$ ) и относительному удлинению при разрыве ( $K\epsilon$ )

Тип стабилизирующей системы	Коэффициенты стойкости к старению по условной прочности при растяжении, $K\sigma$	Коэффициенты стойкости к старению по относительному удлинению при разрыве, $K\epsilon$
Без стабилизатора	0,60	0,35
Диафен ФП 2,0 мас.ч.	0,95	0,50
Диафен ФП + МШ-66 1 : 4	1,02	0,47
Диафен ФП + МШ-66 2 : 3	1,01	0,50
Диафен ФП + МШ-66 3 : 2	1,05	0,62
Диафен ФП + МШ-66 4 : 1	1,03	0,62

При сравнении значений коэффициентов стойкости к старению по относительному удлинению при разрыве видно, что более высокую степень защиты от теплового старения обеспечивают комбинации Диафен ФП + МШ-66 в соотношении 3:2 и Диафен ФП + МШ-66 в соотношении 4:1 ( $K\epsilon = 0,62$ ). Коэффициент стойкости к старению для резины, содержащей только Диафен ФП –  $K\epsilon = 0,50$ .

Таким образом, исследование эффективности действия комбинации стабилизаторов диафен ФП + МШ-66 в качестве термостабилизатора показало, что необходимая защита резин от теплового старения обеспечивается при введении комбинации диафен ФП : МШ-66 в соотношении 4:1 и 3:2.

#### Литература

1. Пиотровский К.Б, Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов – М; Химия, 1980 – 264с.
2. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Кудинова Г.Д., Шашок Ж.С. Новые противостарители аминного типа // Каучук и резина. – 1999. - №6. – с. 12-15.

## **INCREASE OF THE THERMOSTABILITY OF ELASTOMER COMPOSITIONS ON BASIS NBR**

**Kasperovich A.V.\*, Shashok Zh.S., Pobedinskaya N.P.,  
Kozinets E.P., Prokopchuk I.N., Kurilchik O.V.**

**Belorussian State Technological University, Belarus**

**It is learned the possibility of using new stabilizer from the class of space-difficult amines in the received of rubber mixtures for forming rubber-technological makes. It is discovered, that putting in of antiager combinations, results in getting rubbers with improved complex properties.**