

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ РЕЗИН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ОЛИГОМЕРНОЙ СРЕДЕ

Усс Е.П., Касперович А.В., Шашок Ж.С.

УО «Белорусский государственный технологический университет»,
г. Минск, Республика Беларусь

It is carried out the research of structure of elastomer compositions modified in the environment of low-molecular polyethylene oxide. It is established, that modifying of compositions in oligomeric environment at the certain temperature-time parameters leads to increase density of cross-linking of rubbers based on NR. Thus for the modified samples decrease in values of temperature factor of linear expansion in comparison with not modified samples is observed. It testifies to formation of a spatial grid with more dense structure with participation of intermolecular connections between polar macromolecules of polyethylene oxide and nitrile rubber.

Структура пространственной сетки оказывает существенное влияние на прочностные и эластические свойства вулканизатов, а также определяет стойкость резин к термическим и термоокислительным воздействиям.

Целью работы являлось исследование структуры вулканизационной сетки эластомерных композиций, модифицированных в среде полиэтиленоксида с молекулярной массой 400.

В качестве объектов исследования были выбраны эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) различных марок – БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40. Резины на основе данных каучуков применяются, в основном, для производства уплотнительных изделий, работающих в среде масла и бензина. Для сравнения использовали немодифицированные образцы композиций, свулканизованные в прессе.

В качестве жидкой среды использовали низкомолекулярный полиэтиленоксид с молекулярной массой 400 (ПЭО 400). Модифицирование эластомерных композиций в среде полиэтиленоксида осуществляли следующим образом [1]: формование и вулканизация композиций в прессе до достижения определенной степени вулканизации, позволяющей придать изделиям на их основе нужную форму до окончания процесса вулканизации; модифицирование образцов в температурном диапазоне $140 \pm 2 \div 180 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение $15 \pm 0,5 \div 150 \pm 0,5$ мин в емкости с жидкой средой.

Одной из основных характеристик образующейся пространственной сетки является плотность поперечного сшивания. На величину плотности поперечного сшивания помимо температуры и времени модифицирования может оказывать влияние также и олигомерная среда. Плотность поперечного сшивания макромолекул полимера определяли по данным равновесного набухания с применением уравнения Флори-Ренера. Структуру моди-

фицированных резин также оценивали с помощью дилатометрии с использованием горизонтального кварцевого дилатометра.

На основании исследований установлено, что модифицирование композиций в олигомерной среде при определенных температурно-временных параметрах приводит к повышению значений плотности поперечного сшивания резин на основе БНКС-18 и БНКС-28 от $2,2 \cdot 10^{-4}$ до $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а на основе БНКС-40 — от $8,8 \cdot 10^{-5}$ до $9,4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. При этом значения плотностей сшивания резин на основе БНКС-18 и БНКС-28 практически не изменяются при модифицировании в среде ПЭО 400. Увеличение значений плотности сшивания вулканизатов на основе БНКС-18 и БНКС-28 может быть связано с коллоидно-химическими процессами, протекающими в поверхностных слоях вулканизатов. В частности, в результате концентрирования полярных компонентов вулканизирующей системы и нитрильных групп каучуков в мицеллах ПЭО с молекулярной массой 400, плотность сшивания может увеличиваться за счет более полного использования вулканизирующего агента.

Для резин на основе БНКС-40 наблюдается увеличение значения плотности сшивания до 4,5% при модифицировании в среде ПЭО 400. Полученные данные дают основание полагать, что при модифицировании в среде ПЭО 400 образованию мицелл полиэтиленоксида и сольubilизации в них полярных веществ препятствует сильное межмолекулярное взаимодействие в результате большого содержания нитрильных групп в каучуке БНКС-40. В связи с этим повышение плотности сшивания при модифицировании в ПЭО 400, вероятно, обусловлено двумя процессами — поверхностно-активным действием ПЭО и формированием сетки связей физического типа, узлами которой выступают межмолекулярные водородные связи между макромолекулами ПЭО и БНК.

Для изучения структуры полимерных материалов широко используется определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Данный показатель является достаточно чувствительным к структурным и фазовым изменениям в материале, происходящим при изменении температуры.

Согласно полученным данным, модифицирование образцов резин в среде полиэтиленоксида приводит к изменению их ТКЛР образцов резин в интервале температур $40 \pm 2 \div 120 \pm 2^\circ\text{C}$. Так, для модифицированных образцов наблюдается снижение значений ТКЛР по сравнению с немодифицированными образцами, за исключением образца на основе БНКС-40, модифицированного в среде ПЭО 400. Это свидетельствует об уменьшении перегруппировки сегментов макромолекул полимера при нагревании в результате формирования пространственной сетки с более плотной структурой с участием межмолекулярных связей между полярными макромолекулами полиэтиленоксида и бутадиен-нитрильного каучука. При дальнейшем повышении температуры значения показателя ТКЛР модифицированных

вулканизатов приближаются к значениям показателя немодифицированных образцов, что, возможно, объясняется разрывом межмолекулярных связей между ПЭО и каучуком.

В случае образцов резин на основе БНКС-40, модифицированных в ПЭО 400, отмечается повышение значений ТКЛР в исследуемом температурном диапазоне по сравнению с немодифицированными образцами. Это может быть связано с пластифицирующим действием олигомерной среды на композицию.

Таким образом, анализ результатов проведенных исследований свидетельствует об изменении структуры эластомерных композиций в результате диффузии полиэтиленоксида в эластомерную матрицу. При этом изменение структуры модифицированных композиций связано как с поверхностно-активными свойствами низкомолекулярного полиэтиленоксида, так и с образованием межмолекулярных связей физического типа между гидроксильными группами макромолекул полиэтиленоксида и нитрильными группами макромолекул каучука, что способствует формированию более плотной пространственной сетки.

Литература

1. 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.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Вишневецкий К.В., Шапок Ж.С., Прокопчук Н.Р.

УО «Белорусский государственный технологический университет»,
г. Минск, Республика Беларусь

The stress relaxation test can be used alone or with other low and high strain tests to predict and control processability of rubber. Work was performed to determine the influence of carbon nanomaterial in order to increase processing quality of mixed rubber stocks. The effects of different dosage of carbon nanotubes and nanofibers on stress relaxation were observed. Adding the nanomaterial allows to reduce the time of relaxation of the sample, that decreases internal strain in the product resulting in increased performance figures.

Работы [1], проведенные еще в начале 90-х годов прошлого столетия, свидетельствуют о том, что технологичность (обрабатываемость) каучука и резиновых смесей не может быть полностью охарактеризована вязко-