

Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник;
С. А. Гугович, мл. науч. сотрудник; Т. Д. Сви́дерская, инженер

МОДИФИКАЦИЯ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ

The article is devoted to research into butadiene-nitrile rubber compounds of different types with the use of modifying flexibilizers, in particular, oligomeric ether acrylate. The article is devoted to researches on creation of rubbers mixtures on the basis of butadiene-nitrile rubber of different brands with the use of modifiers-plasticizers, in particular oligomeric ether acrylate (OEA). OEA are oligomeric esters and ethers with chain-terminal or regularly alternating acrylic groups with molecular mass from 200 to 1500. In this paper shown, that rubbers mixtures on the basis of butadiene-nitrile rubbers of different brands are well combined with investigation OEA, at addition of which viscosity of rubbers mixtures goes down and their technological properties get better. Can account for it to those, that in the process of vulcanization polymerization of OEA, which can result in modification of properties of elastomeric compositions, is possible. The paper demonstrates that butadiene-nitrile rubber compounds of different types can be modified with oligomeric compounds. It was refined as a result of the conducted researches, that it is most expedient to use a mixture α,ω -dimetacrylate(*bis*-diethyleneglycol)phthalate with α -trimethacrylpenta-erithryte- ω -metacryl(dimetacrylpenta erithryadipinate), giving the vulcanizates best complex of properties. Determined that rubber mixtures on the basis of butadiene-nitrile rubber of different brands is possible to modify by oligomeric connections.

Введение. Развитие машиностроения определяет применение материалов с новыми свойствами. Они должны обеспечить надежную эксплуатацию изделий в широком интервале температур и различных рабочих сред. За последнее время значительно увеличались объемы применения бутадиен-нитрильных каучуков, обладающих достаточной стойкостью к агрессивным средам и теплоустойкостью. По технологическим свойствам они отличаются от других синтетических каучуков, и для их переработки требуются иные подходы. Для улучшения перерабатываемости таких каучуков применяют пластификаторы и другие технологические добавки, которые облегчают переработку изделий. Модификацией можно изменить и эксплуатационные свойства. Этот прием широко применяют для улучшения прочностных и других свойств резины. Наибольший интерес как модификаторы-пластификаторы представляют олигоэфиракрилатные олигомеры с функциональными группами на концах полимерной цепи, так как наличие разнообразных концевых функциональных групп позволяет осуществить их взаимодействие с соединениями различной природы и создать материалы с широким диапазоном свойств. Олигоэфиракрилаты (ОЭА) – олигомерные сложные и простые эфиры с концевыми или регулярно чередующимися акрилатными группами с молекулярной массой от 300 до 1500. В связи с этим проведены исследования по созданию резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков различных марок с использованием модификаторов-пластификаторов, в частности ОЭА.

Основная часть. Объектами исследования служили полимерные композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука различных марок: СКН-18, СКН-26 и СКН-40 и в качестве модификаторов каучуков были выбраны полимеризационноспособные олигомеры – олиго-

эфиракрилаты (ОЭА). Принципиальная возможность и целесообразность использования олигоэфиракрилатов для вулканизации и модификации эластомеров была показана в работах А. С. Кузьминского,

А. А. Берлина, Г. А. Блоха и др. [1–3]. Как показано А. С. Кузьминским с сотрудниками [3], в процессе вулканизации каучуков ОЭА протекает как гомополимеризация (инициируемая свободными радикалами), так и привитая сополимеризация ОЭА. Рекомбинация макрорадикалов ведет к возникновению С–С-связей, а их взаимодействие с ОЭА – к образованию трехмерного привитого сополимера [4]. В качестве ОЭА нами использованы тетрафункциональные ОЭА, поскольку, как показал анализ литературы, ОЭА такого типа снижают вязкость эластомерных композиций в большей степени, чем полифункциональные [5], но в то же время как модификаторы-пластификаторы тетрафункциональные ОЭА недостаточно изучены. В связи с этим нами для исследований выбраны тетрафункциональные ОЭА: три(оксиэтилен)- α,ω -диметакрилат и композиция, представляющая собой смесь в соотношении 1 : 1 α,ω -диметакрилат(*bis*-диэтиленгликоль)фталат и α -триметакрилпента-эритрит- ω -метакрил(диметакрилпентаэритрит-адипинат) (табл. 1).

Образцы эластомерных композиций (табл. 2) изготавливали на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при постоянном охлаждении валков, вулканизацию проводили в гидравлическом прессе при температуре $(143 \pm 3)^\circ\text{C}$. Для оценки свойств резин определяли вулканизационные параметры на реометре «Монсанто» по ГОСТ 12535–84. Условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве определялись по ГОСТ 270–75.

Таблица 1

Основные характеристики ОЭА

Химическое название	Средняя молекулярная масса (рассчитана)	Плотность при 20°C, кг/м ³	Кислотное число, мг КОН/г	Бромное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г	Функциональность	Вязкость, при 20°C, м ² /с
Три(оксиэтилен)- α,ω -диметакрилат (I)	286	1092,0	1,6	112,6	384	4	0,08
α,ω -Диметакрилат (бис-диэтиленгликоль) фталат (II)	492	1165,0	—	—	466	4	0,6
α -Триметакрилпентаэритрит- ω -метакрил (ди-метакрилпентаэритрит-адипинат) (III)	1172	1219,0	2,5	—	579,2	16	—

В композиции на основе различных марок каучуков (табл. 2) вводили переменное количество ОЭА. Далее приведены результаты исследований для эластомерных композиций только на основе каучука СКН-26. Физико-механические свойства исследованных композиций приведены в табл. 3. Как видно, степень структурирования, прочность композиции возрастают пропорционально функциональности и концентрации ОЭА в смеси.

Из полученных данных видно, что все исследованные типы ОЭА улучшают свойства вулканизатов. Однако ОЭА типа α -триметакрилпентаэритрит- ω -метакрил (диметакрилпентаэритритадипинат) (III) — твердое вещество, а три(оксиэтилен)- α,ω -диметакрилат (I) и α,ω -диметакрилат(бис-диэтиленгликоль)фталат (II) — жидкости.

Таблица 2

Состав эластомерных композиций

Наименование ингредиентов	Эластомерные композиции, мас. доли на 100 мас. долей каучука		
	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Каучук	100,0	—	—
СКН-18	—	100,0	—
СКН-26	—	—	100,0
Стеариновая кислота	1,5	1,5	1,5
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0
Наполнитель — мел	30,0	30,0	30,0
Сера	2,0	1,5	1,5
Каптакс	1,5	0,8	0,8

Таблица 3

Влияние дозировки ОЭА на свойства эластомерных композиций

Показатель	Без ОЭА	Тип и дозировка ОЭА, мас. ч.					
		I		II		III	
		10	30	10	30	10	30
Средняя молекулярная масса отрезка цепи между двумя поперечными связями	5000	4000	2700	4600	2800	4200	2500
Вязкость по Муни, усл. ед.	35	30	15	28	17	30	25
Подвулканизация по Муни t_3 при температуре 120°C, мин	25	12	10	8	9	9	10
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	2,5	4,0	8,0	2,0	5,0	4,5	12,5
Условная прочность при растяжении, МПа	4,0	5,0	10,0	3,5	7,0	7,5	13,0
Относительное удлинение при разрыве, %	420	330	350	420	340	425	310
Остаточное удлинение, %	8	6	16	8	14	10	12
Сопротивление раздиру, кН/м	11	12	20	10	17	16	26
Изменение массы при набухании в стандартной смеси бензин — бензол при температуре 20°C в течение 72 ч, %	14	14	12	14	12	14	12
Изменение массы при набухании в 15%-ном растворе уксусной кислоты при температуре 100°C в течение 72 ч, %	18	15	20	14	16	45	76

Таблица 4

Характеристики исследованных композиций ОЭА

Состав и соотношение	Условное название	Плотность, кг/м ³	Кислотное число, мг КОН/г эфира	Вязкость по ВЗ-4, мин
II : III (1 : 1)	IV	1170	1,85	5 мин 50 с
I : III (1 : 1)	V	1140	—	—

В связи с этим для улучшения распределения ОЭА в эластомерной композиции представляло интерес исследовать их смеси (табл. 4). Частичная замена полифункционального ОЭА (α -три-метакрилпентаэритрит- ω -метакрил (диметакрилпентаэритритадипинат)) на тетрафункциональный (композиция, представляющая собой смесь в соотношении 1 : 1 α , ω -диметакрилат(бис-диэтиленгликоль)фталат и α -триметакрилпентаэритрит- ω -метакрил(диметакрилпентаэритрита-

дипинат)) не влияет на глубину превращения олигомера и скорость вулканизации. Надо полагать, что в данном случае в большей степени полимеризуется полифункциональный ОЭА, набухающий в тетрафункциональном олигомере. Подвижность звеньев возрастает, вследствие чего глубина полимеризации полифункционального ОЭА больше, чем в отсутствие тетрафункционального ОЭА.

Из полученных данных видно, что все исследованные композиции придают вулканизатам примерно одинаковую прочность (табл. 5).

Закключение. Таким образом, исследованные олигоэфиракрилаты хорошо совмещаются с бутадиен-нитрильными каучуками, снижают вязкость резиновых смесей и улучшают их технологические свойства. Это можно объяснить тем, что в процессе вулканизации возможна полимеризация ОЭА, которая может приводить к модификации свойств эластомерных композиций. Наиболее целесообразно использовать ОЭА IV, придающий вулканизатам лучший комплекс свойств.

Таблица 5

Влияние ОЭА композиций на свойства резин

Показатели	ОЭА композиции					
	Без ОЭА	ОЭА I 30 мас. ч.	ОЭА II 30 мас. ч.	ОЭА III 30 мас. ч.	ОЭА V 30 мас. ч.	ОЭА IV 30 мас. ч.
Вязкость по Муни, усл. ед.	35	15	17	25	27	30
Подвулканизация по Муни t ₅ при температуре 120°C, мин	25	10	9	10	11	10
Условное напряжение при 300% удлинения, МПа	2,5	8,0	5,0	12,5	11,0	9,0
Условная прочность при растяжении, МПа	4,0	10,0	7,0	13,0	16,0	20,0
Относительное удлинение при разрыве, %	420	350	340	310	280	240
Остаточное удлинение, %	8	16	14	12	15	8
Соппротивление раздиру, кН/м	11	20	17	26	22	28

Литература

1. Блох, Г. А. Химическая технология / Г. А. Блох. — Харьков, 1968. — 183 с.
2. Берлин, А. А. Использование реакционноспособных олигомеров для модификации эластомеров / А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, С. Н. Аркина // Каучук и резина. — 1969. — № 6. — С. 9–10.
3. Аркина, С. Н. Изучение процесса создания модифицированных вулканизатов: дис. ...

канд. хим. наук / С. Н. Аркина. — М., 1971. — 196 с.

4. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнев. — М.: Химия, 1981. — 374 с.

5. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю. Ю. Керча [и др.]. — Киев: Наук. думка, 1989. — 230 с.