

Ю. В. Коровина, аспирант; Е. И. Щербина, профессор;
Р. М. Долинская, вед. науч. сотрудник

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ ГИДРИРОВАННОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

The article is devoted to research into rubber vulcanization on an example of hydrogenated butadiene-nitrile rubber (HNBR) using method of differential scanning calorimetry. For vulcanization of rubbers on the basis of HNBR peroxide and sulphure cure the systems was used. Application of method of differential scanning calorimetry for the quantitative measuring is based on that the warmth selected at heating of standard in a calorimeter, on condition of invariability of his mass, is the direct reflection of motion of reaction. The examination of peroxide-linking process has made it possible to establish the role of peroxide-decay radicals and the degree of their impact on inter-cross-linking density. The analysis of sulfur vulcanization of different intensity has established efficient sulfur vulcanizing system fails to ensure sufficiently dense network of cross links.

Введение. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – это распространенный метод изучения и контроля состояния полимеров и полимерных материалов.

Для исследования процессов, протекающих в полимерных материалах, метод ДСК является достаточно продуктивным.

Причиной широкого распространения ДСК являются большие возможности метода, сочетающего особенности традиционной равновесной калориметрии и динамического анализа тепловых процессов. ДСК позволяет определить как термодинамические параметры веществ, так и кинетические характеристики процессов и релаксационных переходов.

При исследовании полимерных материалов методом ДСК регистрируется взаимосвязь теплового потока (dH/dt), температуры и времени протекания тепловых процессов. Полученные результаты позволяют качественно и количественно оценить экзотермические, эндотермические и окислительные процессы, протекающие в полимерных материалах при их получении и переработке [1].

Основная часть. Настоящая работа посвящена исследованию возможности применения метода ДСК для изучения процесса вулканизации каучуков на примере гидрированного бутадиен-нитрильного каучука (ГБНК).

В качестве объектов исследования были выбраны резиновые смеси на основе импортной марки гидрированного бутадиен-нитрильного

каучука с содержанием нитрила акриловой кислоты (НАК) ~34% и остаточной непредельностью ~4%. Как и для большинства насыщенных эластомеров, для вулканизации ГБНК могут быть использованы пероксидные вулканизующие системы. Однако небольшое количество двойных связей в основной молекулярной цепи ГБНК позволяет проводить процесс вулканизации с использованием систем, применяемых для вулканизации непредельных каучуков [2]. В данной работе для вулканизации резин на основе ГБНК были использованы пероксидная и серная вулканизующие системы, состав которых приведен в табл. 1.

Для пероксидной вулканизации использовали вулканизующую систему, состоящую из агента пероксидной вулканизации – бис-(трет-бутилпероксиизопропил)-бензола и соагента вулканизации – триаллилцианурата. При выборе состава серной сшивающей системы были рассмотрены обычная (образец № 4), полуживотная (образец № 5) и эффективная (образец № 6) системы.

Для изучения процесса вулканизации использовали дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСК-3А.

Применение метода ДСК для количественных измерений основано на том, что теплота, выделяемая при нагревании образца в калориметре, при условии неизменности его массы в ходе опыта, является прямым отражением хода реакции [3].

Таблица 1

Состав используемых вулканизующих систем в массовых частях на 100 мас. ч. каучука

Тип вулканизующей системы		Образцы					
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Пероксидная система	Бис-(трет-бутилпероксиизопропил)-бензол	4,0	6,0	8,0	–	–	–
	Триаллилцианурат	2,0	2,0	2,0	–	–	–
Серная система	Сера	–	–	–	1,0	0,8	0,2
	Сульфенамид Ц	–	–	–	1,0	1,5	1,5
	Тиурам Д	–	–	–	1,0	1,5	2,5

Для калибровки температуры и теплового потока использовали стандартные образцы индия ($T_{пл} = 156,6^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_{уд} = 28,4419$ Дж/г). Масса исследуемого образца составляла около 20 мг. Образцы нагревали в неизотермических условиях со скоростью 2, 4, 8 и $16^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Температурные зависимости были получены в интервале $40\text{--}300^{\circ}\text{C}$. Потери массы образцов в процессе исследования были незначительны – не более 0,5% от исходной массы образца. Количество выделяемой тепловой энергии оценивали по площади области на кривой ДСК.

Степень поперечного сшивания вулканизатов определяли по методу равновесного набухания в бензоле.

Термограммы образцов резиновых смесей с пероксидными вулканизирующими системами показаны на рис. 1.

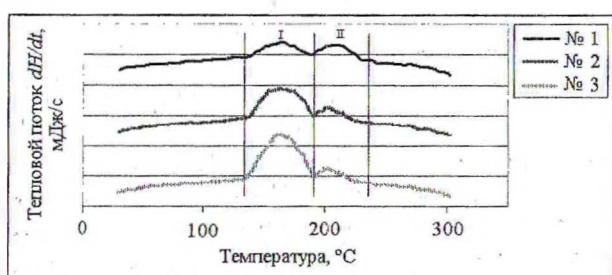
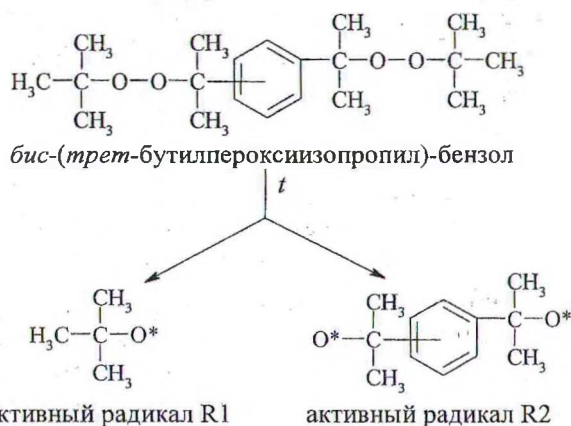


Рис. 1. Термограммы образцов резиновых смесей пероксидной вулканизации

Как видно из рис. 1, для всех исследуемых резиновых смесей характерно наличие двух областей на термограммах, появление которых обусловлено природой используемого типа пероксида. При термическом распаде пероксида образуются два типа активных радикалов различного молекулярного объема.

Вероятно, появление первой области (I) на термограммах связано с образованием поперечных связей более подвижными радикалами пероксида (R1). Эти радикалы более интенсивно распределяются в объеме эластомерной матрицы и быстрее вступают в реакцию структурирования. Распределение радикалов второго типа (R2) из-за их большого объема стерически затруднено, и для образования поперечных связей в данном случае необходимо преодоление более высокого энергетического барьера, поэтому поперечные связи в эластомерной мат-

рице с участием радикалов этого типа образуются при более высоких температурах.



Кроме того, было отмечено (табл. 2), что с увеличением содержания пероксида в составе вулканизирующей группы значительно возрастает энергия, соответствующая первой области, что свидетельствует об увеличении количества поперечных связей, образующихся при вулканизации за счет более подвижных пероксидных радикалов (R1). Вместе с тем, увеличение плотности образующейся вулканизационной сетки приводит к существенному ограничению перемещения более объемных пероксидных радикалов (R2), что сказывается на уменьшении вклада энергии, соответствующей второй области (II), в суммарную величину энергии процесса вулканизации. С увеличением содержания пероксида в составе вулканизирующей группы возрастает суммарная тепловая энергия, соответствующая площади двух областей на кривых тепловыделения. Следовательно, для вулканизатов, содержащих большее количество пероксида, характерна более высокая степень поперечного сшивания. На рис. 2 представлены зависимости степени поперечного сшивания вулканизатов от содержания пероксида в составе вулканизирующей системы.

Из данных, представленных на рис. 2, видно, что с увеличением содержания пероксида от 4,0 до 8,0 мас. ч. степень поперечного сшивания вулканизатов монотонно возрастает, что хорошо согласуется с данными, полученными методом ДСК.

Таблица 2

Значения тепловой энергии областей на кривых тепловыделения эластомерных композиций

Характеристики		Образцы					
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Тепловая энергия областей на кривых тепловыделения, Дж/г (рис. 1)	I	12,8	26,8	32,4	—	—	—
	II	10,2	4,4	4,4	—	—	—
Тепловая энергия областей на кривых тепловыделения, Дж/г (рис. 2)		—	—	—	19,2	20,8	14,6

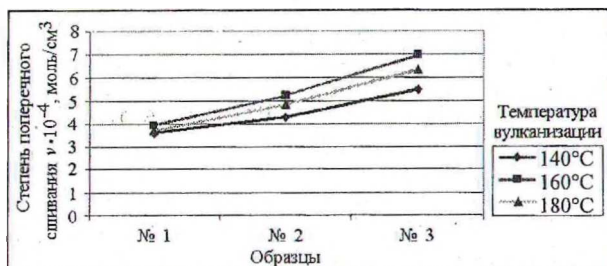


Рис. 2. Зависимость степени поперечного сшивания пероксидных вулканизаторов от температуры вулканизации

При исследовании резин серной вулканизации при скоростях 4, 8 и 16°C/мин пики тепловыделения практически не идентифицировались, что, вероятно, связано с малой неопределенностью исследуемого каучука и низкой скоростью протекания процесса вулканизации. Поэтому серные вулканизаты изучали и при скорости нагрева 2°C/мин (рис. 3).

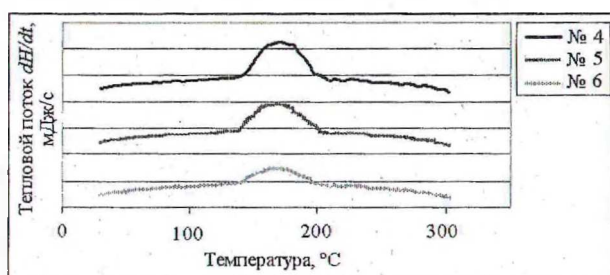


Рис. 3. Термограммы образцов резиновых смесей серной вулканизации

Из термограмм (рис. 3) видно, что серная вулканизация протекает в одну стадию. При этом следует отметить, что количество энергии, выделяемой при вулканизации резиновых смесей с использованием обычных серных вулканизующих систем (образец № 4), практически соответствует количеству энергии, выделяемой при вулканизации с использованием полуэффективных серных систем (образец № 5). При использовании для вулканизации эффективных систем (образец № 6) величина выделяемой энергии минимальна. Следовательно, можно предположить, что вулканизаты, полученные с применением эффективных вулканизующих систем, будут иметь более низкую плотность поперечного сшивания по сравнению с вулканизатами, полученными при использовании обычной и полуэффективной систем.

При использовании для вулканизации резин обычной и полуэффективной серных вулканизующих систем степень поперечного сшивания вулканизаторов практически одинаковая (рис. 4). Однако использование для вулканизации резин

эффективных серных вулканизующих систем приводит к уменьшению степени сшивания. Это, вероятно, объясняется тем, что при малой концентрации свободной серы в системе в условиях небольшой неопределенности (~4%) самого гидрированного бутадиен-нитрильного каучука резко снижается вероятность образования поперечных связей между двумя макромолекулами каучука.

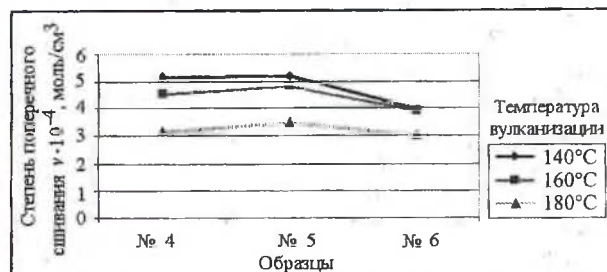


Рис. 4. Зависимость степени поперечного сшивания серных вулканизаторов от температуры вулканизации

Заключение. Таким образом, с помощью метода ДСК можно изучать процессы, протекающие при вулканизации каучуков. Показано, что тепловые эффекты, возникающие при вулканизации, характеризуют интенсивность процессов, протекающих в эластомерной матрице при образовании поперечных связей.

При изучении тепловыделения в процессе сшивания эластомерных композиций на основе ГБНК пероксидами была установлена роль радикалов, выделяющихся при распаде пероксида, и степень их влияния на плотность поперечного сшивания. При исследовании вулканизации серными системами различной эффективности было установлено, что применение эффективной серной вулканизующей системы с минимальным количеством свободной серы не обеспечивает образования достаточно плотной сетки поперечных связей при вулканизации ГБНК с остаточной неопределенностью ~4%.

Литература

1. Берштейн, В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В. А. Берштейн, В. Н. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – С. 221.
2. Лысова, Г. А. ГБНК. Свойства. Rezepturo-строение. Применение / Г. А. Лысова, А. А. Донцов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – С. 10.
3. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии в исследовании вулканизации изопренового каучука / О. А. Остроухова [и др.] // Каучук и резина. – 2005. – № 3. – С. 28.