

ОЦЕНКА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ РЕЗИН НА ОСНОВЕ АКРИЛАТНОГО КАУЧУКА

The article is devoted to research into thermal-oxidative resistance of vulcanizates on the basis of new-type acrylic rubbers with double vulcanizing-active monomers. It was found as a result of the conducted researches, that at the senescence the structure of elastomeric compositions and basic physical-mechanical indexes of the explored compositions change in the environment of air. For estimation of degree of flowing of thermal-oxidative processes at the senescence in-process this used the thermoanalysis. As the criterion of thermal-oxidative stability temperatures were chosen 5, 25 and 50% losses of mass on the curve of thermogravimetric analysis. On the method of Braydo energy of activating of thermal-oxidative destruction was certain. It was set on the basis of job performances, that at the senescence in the environment of hot air of elastomeric compositions on the basis of acrylic rubber at temperatures up to 150°C inclusive there is no substantial change of level of physical-mechanical indexes, that allows to recommend the explored elastomeric compositions for production of sealing mechanical rubber goods.

Введение. Качество резинотехнических изделий определяется, прежде всего, свойствами исходного полимерного сырья. Ужесточение современных требований к эксплуатационным характеристикам резинотехнических изделий привело к тому, что важнейшим направлением научного технического прогресса в сырьевой базе производства резинотехнических изделий в настоящее время является расширение ассортимента синтетических каучуков специального назначения, обеспечивающих повышенную работоспособность резиновых изделий при высоких температурах и при контакте с различными агрессивными средами. Одним из таких полимерных материалов являются акрилатные каучуки нового поколения.

Основная часть. Целью данной работы являлось исследование стойкости акрилатных резин к действию среды воздуха при повышенных температурах.

В качестве объектов исследования были выбраны композиции на основе акрилатного каучука с хлорсодержащими и карбоксильными функциональными группами. Композиция А-1 сшивается вулканизирующей системой, состоящей из 2 мас. ч. четвертичной аммониевой соли (АЧС) и 2 мас. ч. стеарата натрия. Композиция А-2 сшивается системой, состоящей из 1,5 мас. ч. АЧС и 4 мас. ч. стеарата натрия на 100 мас. ч. каучука [1, 2].

Резиновые смеси изготавливали по методике, приведенной в [3]. Вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе при температуре $(160 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Старение в среде воздуха проводили в термостате при температурах 100, 125 и 150°C в течение 10 сут с периодическим контролем показателей на 1, 3, 7 и 10-е сутки.

Стойкость резиновых композиций к воздействию горячего воздуха оценивали по изменению условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, твердости по

Шору А, эластичности по отскоку, сопротивления накоплению остаточных деформаций при сжатии (ОДС), плотности поперечного сшивания.

Среда горячего воздуха является агрессивной для эластомерных композиций. При старении в данной среде эластомер подвергается как температурному, так и окислительному воздействию, при этом в его структуре протекают процессы образования новых (структурирование) и разрушения существующих (деструкция) поперечных связей.

Для исследования процессов, протекающих в структуре эластомерной матрицы при длительном воздействии горячего воздуха, при помощи метода равновесного набухания были рассчитана степень поперечного сшивания композиций на 1, 3, 7 и 10-е сутки старения (рис. 1).

Композиция А-2 в своем составе содержит меньшее количество аммонийной соли, и при старении в ее эластомерной сетке протекают процессы как структурирования, так и деструкции. При старении при температуре 85°C происходит некоторое увеличение плотности поперечного сшивания. Старение при более высоких температурах приводит к уменьшению плотности поперечного сшивания на 1–3-е сутки, однако при более длительном старении плотность поперечного сшивания возрастает и достигает значений исходного образца.

Сопротивление остаточным деформациям при сжатии является одним из определяющих показателей для эластомерных композиций, используемых при производстве уплотнительных резинотехнических изделий. Результаты исследования ОДС при старении в среде воздуха представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что с ростом температуры испытания накопление остаточных деформаций существенно возрастает. В случае композиции А-1 это объясняется протеканием процессов структурирования, сопровождающихся фиксированием эластомерной матрицы в сжатом состоянии.

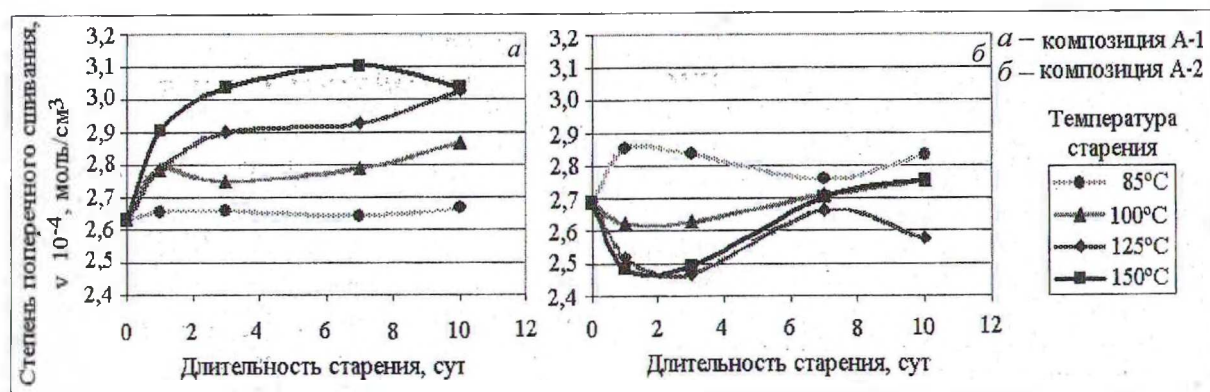


Рис. 1. Изменение степени поперечного сшивания эластомерных композиций при старении в среде воздуха

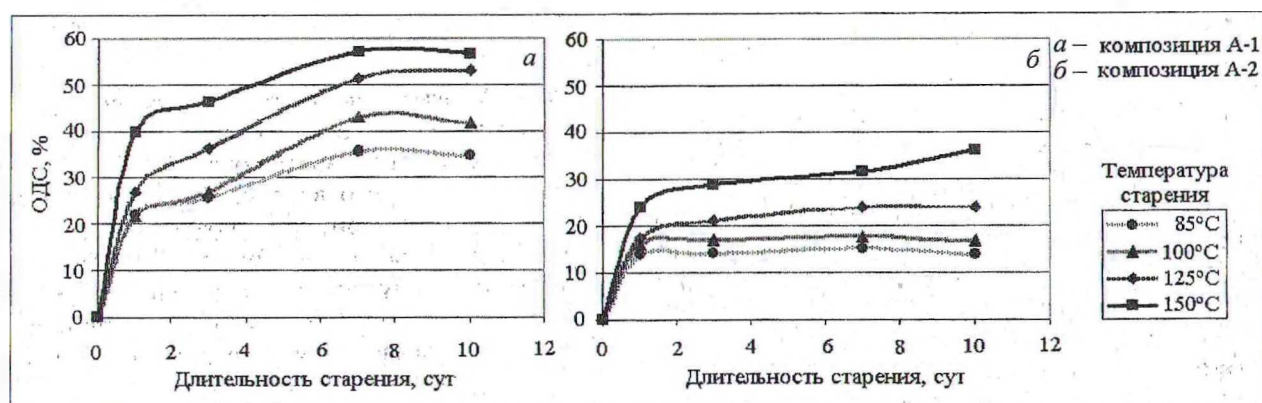


Рис. 2. Изменение сопротивления накоплению остаточных деформаций при сжатии (ОДС) эластомерных композиций при старении в среде воздуха

При этом большей степени сшивания соответствует наибольший уровень накопления остаточных деформаций сжатия. Необходимо отметить, что при температуре старения 85°C плотность поперечного сшивания с течением времени практически не меняется, однако уровень ОДС при этом возрастает. Данное явление, возможно, обусловлено такими факторами, как миграция сетки поперечных связей, сопровождающаяся деструкцией существующих и образованием новых поперечных сшивок, а также перегруппировкой сегментов эластомерной матрицы за счет повышения флуктуационной подвижности при температуре старения.

Уровень накопления остаточных деформаций у образцов композиции А-2 существенно ниже, чем у композиции А-1. В первую очередь это обусловлено менее интенсивным структурированием в течение старения. Рост ОДС преимущественно происходит за счет перегруппировки сегментов эластомерной матрицы при уменьшении плотности поперечного сшивания образцов. Присутствие в эластомерной композиции А-2 хлорида натрия [1, 2], возможно, уменьшает подвижность эластомерных сегментов, что в свою очередь также снижает уровень накопления ОДС.

Изучение изменения физико-механических показателей после старения в течение 10 сут в среде воздуха (рис. 3) показало, что существенного изменения таких показателей, как услов-

ная прочность при растяжении и эластичность по отскоку, не происходит. В то же время относительное удлинение при разрыве после старения композиции А-1 уменьшается, а композиции А-2 – увеличивается. При увеличении температуры старения до 150°C относительное удлинение при разрыве композиции А-1 уменьшается и достигает 80%, а композиции А-2 – 110%. Твердость двух эластомерных композиций с ростом температуры старения возрастает.

Следовательно, при старении в среде воздуха изменяются структура эластомерных композиций и основные физико-механические показатели исследуемых композиций. Для оценки степени протекания термоокислительных процессов при старении использовали термический анализ. В качестве критерия термоокислительной стабильности были выбраны температуры 5, 25, и 50%-ных потерь массы на кривой термогравиметрического анализа. По методу Брайдо [4, 5] была определена энергия активации термоокислительной деструкции. Полученные результаты представлены в таблице.

Из представленных данных видно, что термоокислительная стойкость образцов композиций А-1 и А-2 находится на одном уровне. Старение в течение 10 сут при температуре 100°C приводит к росту температур, соответствующих потере массы.

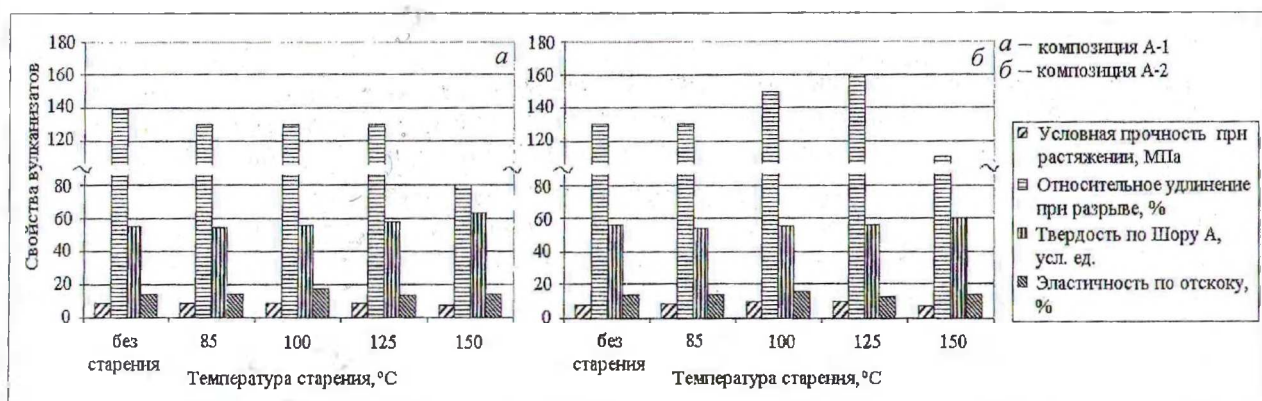


Рис. 3. Изменение физико-механических показателей после старения при различных температурах в течение 10 сут в среде воздуха

Таблица

Данные, полученные из деривотографических кривых

Режим старения	Температура, соответствующая потере массы 5, 25 и 50%, °C			Энергия активации термоокислительной деструкции, кДж/моль
	T_5	T_{25}	T_{50}	
Композиция А-1				
Без старения	305	365	396	100
100°C в течение 10 сут	307	373	400	117
150°C в течение 10 сут	315	368	390	141
Композиция А-2				
Без старения	302	360	387	113
100°C в течение 10 сут	304	362	387	122
150°C в течение 10 сут	317	360	385	121

При старении при температуре 150°C также не наблюдается существенного уменьшения температур, при которых происходят 5, 25 и 50%-ные потери массы. Кроме того, после старения растет энергия активации термоокислительной деструкции – у композиции А-1 на 17–40%, а у композиции А-2 – на 8%. Вероятно, такой эффект объясняется процессами структурирования, протекающими при старении композиции А-1, и термостабилизацией образцов композиции А-2 при воздействии в течение 10 сут 100 и 150°C.

Закключение. Таким образом, проведено исследование стойкости эластомерных композиций на основе акрилатного каучука нового поколения к воздействию среды горячего воздуха. Показано, что при старении в среде горячего воздуха при температурах до 150°C включительно не происходит существенного изменения уровня физико-механических показателей. Для производства уплотнительных резинотехнических изделий рекомендуется использовать эластомерную композицию А-2.

Литература

1. Влияние четвертичной аммониевой соли на вулканизацию и физико-механические свой-

ства резин на основе акрилатного каучука / Д. В. Русецкий [и др.] // Каучук и резина. – 2006. – № 2. – С. 10.

2. Изучение вулканизации акрилатного каучука с комбинацией хлорсодержащих и карбоксильных функциональных групп / Д. В. Русецкий [и др.] // Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия: тезисы докладов 6-й междунар. науч.-техн. конф., 25–29 сент. 2006, Днепрпетровск. – Днепрпетровск, 2006. – С. 53.

3. Русецкий, Д. В. Акрилатные каучуки – перспективный класс теплостойких полимеров / Д. В. Русецкий, Е. И. Щербина, Р. М. Долинская // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 20.

4. Прокопчук, Н. Р. Исследование термической и термоокислительной деструкции полиимида ПМ методом деривотографии / Н. Р. Прокопчук // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. – 1980. – № 5. – С. 62.

5. Изучение методом ДТА и ТГ термических превращений галогенсодержащих полидиенов / С. С. Аванесова [и др.] // Каучук и резина. – 1986. – № 6. – С. 13.