

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

ОЦЕНКА РЕАКЦИЙ СТРУКТУРИРОВАНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ В ПРОЦЕССЕ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ ГИДРИРОВАННОГО БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

This article dwells upon the estimation of hydrogenated nitrile rubber structuring and destruction reactions during sulfur vulcanization.

В настоящее время для оценки технологических и вулканизационных свойств резиновых смесей наиболее часто применяются реометрические кривые, дающие информацию о продолжительности индукционного периода вулканизации, продолжительности вулканизации до достижения оптимума, плато вулканизации. Однако кроме основной информации из результатов реометрических испытаний могут быть извлечены и дополнительные данные, позволяющие более полно охарактеризовать и спрогнозировать конечные свойства синтезируемых резин, а также глубже проникнуть в механизм процесса вулканизации. Так, например, зная реометрические параметры вулканизации резины, можно рассчитать энергию активации процесса вулканизации. Энергия активации является одной из важнейших характеристик процесса вулканизации. По изменению энергии активации можно судить о влиянии различных ингредиентов резиновой смеси на процесс вулканизации и структуру образующейся вулканизационной сетки, а следовательно, и на конечные свойства резин.

Как известно, при вулканизации сочетаются два разнонаправленных процесса: структурирование (соединение молекулярных цепей) и деструкция (распад цепей и поперечных связей). Каждый из этих процессов характеризуется собственной величиной энергии активации, по которой можно оценить скорости процессов структурирования и деструкции.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние эффективности используемой серной вулканизирующей системы и температуры вулканизации на энергию активации процессов структурирования и деструкции гидрированного бутадиен-нитрильного каучука (ГБНК) с низкой неопределенностью.

Для оценки параметров процессов структурирования и деструкции при вулканизации применяли метод, основанный на уравнении Шелле, с учетом аналитического метода, разработанного Б. Юрковски, Е. Кубис [1, 2].

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

каучука с содержанием нитрил-акриловой кислоты (НАК) ~34% и остаточной неопределенностью ~4%. Для вулканизации резин использовали различные по эффективности серные сшивающие системы: обычная (ОВ), полуживая (ПЭВ) и живая (ЭВ) [3], состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав используемых серных сшивающих систем (в мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)

Ингредиент	ОВ	ПЭВ	ЭВ
Сера	1,0	0,8	0,2
Сульфенамид Ц	1,0	1,5	1,5
Тиурам Д	1,0	1,5	2,5

Температуру вулканизации изменяли в пределах от 140 до 180°C.

Изготовление резиновых смесей осуществление на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при температуре валков 40–60°C по стандартной методике, вулканизацию – в гидравлическом прессе при температурах 140±3, 160±3 и 180±5°C и давлении 20 МПа.

Изучение кинетики вулканизации резиновых смесей на основе ГБНК проводили при трех различных температурах в интервале 140–180°C на реометре фирмы «Monsanto» по ГОСТ 12535-84. Определение показателя условно-равновесного модуля осуществляли по ГОСТ 11053-75.

Плотность сетки образующихся поперечных связей оценивали по значениям условно-равновесного модуля и по разности между максимальным и минимальным крутящими моментами ($M_{HR}-M_L$). Показатель скорости вулканизации (R_v) рассчитывали по уравнению

$$R_v = \frac{100}{(\tau_{90} - \tau_5)},$$

где τ_5 – время начала вулканизации, мин; τ_{90} – время достижения оптимума вулканизации, мин.

Как видно из рисунка, при повышении температуры вулканизации от 140 до 180°C для всех исследуемых серных систем степень сшивки уменьшается.

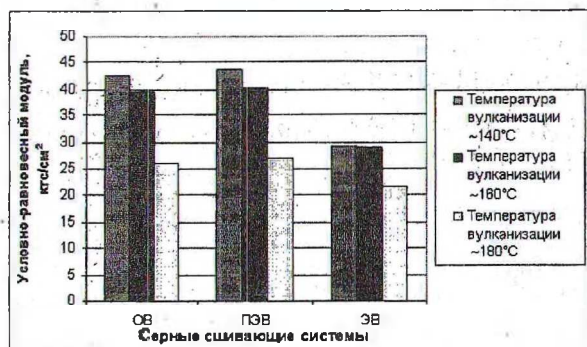


Рисунок. Зависимость показателя условно-равновесного модуля от эффективности используемой серной сшивающей системы и температуры вулканизации

Кроме того, вулканизаты, полученные с использованием ПЭВ-систем, при температурах вулканизации 140 и 160°C характеризуются большей плотностью поперечной сшивки и увеличением скорости процесса вулканизации (R_v) по сравнению с вулканизатами, содержащими ОВ- и ЭВ-системы (табл. 2).

Это, вероятно, связано со снижением содержания свободной серы и увеличением дозировок ускорителей в полуэффективной серной вулканизирующей системе, что приводит к по-

вышению доли образующихся малосульфидных поперечных связей, менее склонных к распаду и перегруппировкам [4].

Дальнейшее снижение количества свободной серы в составе эффективной серной вулканизирующей системы вызывает резкое снижение вероятности образования поперечной связи между двумя макромолекулами ГБНК с низкой непредельностью (~4%), что и сказывается на уменьшении как скорости вулканизации, так и степени сшивания (рисунок, табл. 2).

Следует также отметить, что при повышении температуры вулканизации до 180°C не наблюдается эффект увеличения плотности сшивания вулканизатов с ПЭВ-системами, что, вероятно, можно объяснить возрастанием роли процессов деструкции.

Дополнительную информацию о процессах, протекающих при серной вулканизации ГБНК, можно получить и с помощью расчета скоростей реакций структурирования и деструкции.

Результаты расчетов энергий активации и скоростей процессов структурирования и деструкции, протекающих при вулканизации ГБНК, приведены в табл. 3.

Таблица 2

Сопоставление плотности поперечной сшивки вулканизатов при различных температурах

Показатель	Температура вулканизации, °C								
	140			160			180		
	ОВ	ПЭВ	ЭВ	ОВ	ПЭВ	ЭВ	ОВ	ПЭВ	ЭВ
Минимальный крутящий момент M_L , усл. ед.	10,5	9,5	10,0	7,5	7,5	6	8	10	6,5
Время начала вулканизации τ_5 , мин	2,5	3,5	6,5	1	1,25	2	0,5	0,65	1,25
Максимальный крутящий момент M_{HR} , усл. ед.	71	73	59	66	68	59	64	62,5	50
Время достижения оптимума вулканизации τ_{90} , мин	12,5	17,5	24	4,75	4,25	7	2	1,85	3,5
$(M_{HR} - M_L)$, усл. ед.	60,5	63,5	49	58,5	60,5	53	56	52,5	43,5
Показатель скорости вулканизации R_v , мин ⁻¹	10	7,1	5,7	26,7	33,3	20,0	66,7	83,3	44,4

**Параметры процессов структурирования и деструкции
при серной вулканизации резин на основе ГБНК**

Показатель	Температура вулканизации, °С								
	140			160			180		
	ОВ	ПЭВ	ЭВ	ОВ	ПЭВ	ЭВ	ОВ	ПЭВ	ЭВ
Энергия активации структурирования, кДж/моль	66,1	49,8	22,7	66,1	49,8	22,7	66,1	49,8	22,7
Константа скорости структурирования $K_1 \cdot 10^1$, мин ⁻¹	0,84	0,88	1,1	1,37	1,29	1,27	4,71	3,22	1,98
Коэффициент корреляции	0,9268	0,9331	0,9067	0,9268	0,9331	0,9067	0,9268	0,9331	0,9067
Энергия активации деструкции, кДж/моль	135,5	157,2	151,9	135,5	157,2	151,9	135,5	157,2	151,9
Константа скорости деструкции $K_2 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	0,58	0,39	0,49	3,57	3,23	3,81	18,83	22,22	24,55
Коэффициент корреляции	0,9997	0,9946	0,9996	0,9997	0,9946	0,9996	0,9997	0,9946	0,9996

Из представленных в табл. 3 данных видно, что скорости процессов структурирования и деструкции по-разному изменяются в зависимости от изменения температуры. Так, с повышением температуры вулканизации от 140 до 180°С скорость реакций деструкции возрастает более значительно, чем скорость реакций структурирования. На основании этого можно предположить, что в процессе образования сетки вулканизата с ростом температуры возрастает роль реакций деструкции.

Кроме того, как при температуре вулканизации 140°С, так и при 160°С наблюдается значительное снижение скорости процессов деструкции у вулканизатов с ПЭВ-системами. Это подтверждает высказанное ранее предположение о большей доли малосульфидных связей в структуре образующейся сетки вулканизата. При повышении температуры вулканизации до 180°С и при увеличении эффективности вулканизирующей системы (от ОВ к ЭВ) наблюдается рост скорости процессов деструкции.

Таким образом, используя реометрические характеристики и соответствующий математический аппарат, можно количественно оценить механизм процесса серной вулканизации ГБНК с низкой неопределенностью и роль реакций структурирования и деструкции в процессе образования вулканизационной сетки.

Литература

1. Новаков И. А., Новопольцева О. М., Кракшин М. А. Методы оценки и регулирования пластозластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. – М.: Химия, 2000. – 239 с.
2. Юрковски Б., Кубис Е. Метод определения параметров процессов структурирования и деструкции резины при вулканизации // Каучук и резина. – 1980. – № 8. – С. 60.
3. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. – Л.: Химия, 1978. – С. 240.
4. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. – М.: Химия, 1978. – С. 287.