

Исследование эпоксидной смолы эд-10 в качестве модификатора резиновых смесей

Долинская Р.М.¹, Касперович О.М.¹, Охотина Н.А.²

¹ Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь;

² ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Татарстан, Российская Федерация,
raisa_dolinskaya@mail.ru.

В настоящее время для улучшения свойств эластомеров широко применяется модификация добавками различных химически активных соединений, что позволяет получать резины с заданными свойствами без существенного изменения технологии производства. В качестве модификаторов могут быть использованы соединения различных классов (в том числе и олигомерные), имеющие в своей структуре функциональные группы либо двойные связи.

В качестве объектов исследования были использованы стандартные наполненные резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильных каучуков различной полярности (БНСК-18М, БНСК-18АН, БНСК-28АН, БНСК-40АН) с серной вулканизирующей системой (сера – 1,5-2 масс. ч., каптакс – 0,8-1,5 масс. ч.) и в качестве олигомерной добавки была исследована эпоксидная смола ЭД-10, которая вводилась в количестве 0,5; 2,5 и 5 мас. ч. на 100 мас.ч. каучука. В качестве модификаторов использовали эпоксидную смолу. Это олигомерные соединения, в структуре которых присутствуют эпоксидные группы, которые активны по отношению к двойным связям каучуков. Представляло интерес выяснить влияние эпоксидной смолы ЭД-10 на структурно-механические свойства вулканизатов. Смола ЭД-10 – высоковязкая жидкость (температура кипения 100°C), средняя молекулярная масса которой 600-800 г/моль, содержание эпоксидных групп составляет 10 – 14,5 % по массе.

Таблица 1 Влияние эпоксидной смолы ЭД-10 на кинетику вулканизации бутадиеннитрильных каучуков

Содержание ЭД-10	Время начала вулканизации, мин	Минимальный крутящий момент, Н·м	Максимальный крутящий момент, Н·м	Крутящий момент, соответствующий оптимуму вулканизации, Н·м	Оптимальное время вулканизации, мин
смеси на основе БНСК-40АН					
–	4,5	18,7	46,3	43,5	37
0,5	3,5	8	34	31	20
2,5	3,75	6,7	30	28	26
5	4,25	6	25	23	30
смеси на основе БНСК-28АН					
–	4,25	18	51	47,7	17
0,5	4,0	16	44	41	12,5
2,5	6,0	14	35	33	20
5	4,5	14	37	35	37,5
смеси на основе БНСК-18АН					
–	7,75	19	48	45,1	21
0,5	3,5	17	43	40	14,5
2,5	6,0	14	35	33	20
5	7,5	14	37	35	30

Смеси изготавливали на лабораторных вальцах и вулканизовали в прессе при температуре $142 \pm 1^\circ\text{C}$ и давлении 10 МПа в течение 35 и 60 минут. Влияние модификатора на кинетические параметры вулканизации изучали на реометре “Monsanto” при $143 \pm 1^\circ\text{C}$ и частоте колебаний ротора 1,7 Гц. Условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 270-75. Плотность цепей сетки определяли по данным равновесного набухания вулканизованных образцов в среде толуола с помощью уравнения Муни-Ривлина [1]. Результаты исследований приведены в таблицах 1 – 3.

Таблица 2 Влияние эпоксидной смолы ЭД-10 на параметры вулканизационной структуры вулканизатов на основе бутадиеннитрильных каучуков

Содержание эпоксидной смолы ЭД-10, мас.ч	Средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, г/моль	Число поперечных связей в 1 см^3 вулканизатов, $n \cdot 10^{19}$
время вулканизации – 60 минут		
БНСК-40АН		
–	2355,15	25,215
0,5	3310,085	17,94
2,5	3980,48	14,92
5	3611,805	16,455
БНСК-28АН		
–	3651,13	16,295
0,5	5867,998	9,863
2,5	6466,35	8,96
5	5721,47	10,15
БНСК-18АН		
–	488,52	11,713
0,5	8284,02	6,885
2,5	11,978,015	4,742
5	10194,38	5,57
время вулканизации – 35 минут		
БНСК-40АН		
–	3432,32	17,3
0,5	1922,545	30,79
2,5	2147,65	27,667
5	2115,75	28,05
БНСК-28АН		
–	4956,38	11,74
0,5	2381,345	24,625
2,5	3315,94	17,47
5	2401,77	24,535
БНСК-18АН		
–	7160,99	7,93
0,5	2652,7	21,455
2,5	6159,62	9,265
5	3691,46	15,687

Как видно из таблицы 1 введение эпоксидной смолы в смеси на основе бутадиеннитрильных каучуков существенно влияет на скорость вулканизации: при ее введении в количестве 0,5 мас.ч. скорость вулканизации значительно повышается, в то время как более высокое содержание смолы ЭД-10 для низкополярных каучуков (БНСК-28АН и БНСК-18АН) либо не оказывает заметного влияния, либо значительно уменьшает этот показатель. Для смесей на основе БНСК-40АН введенные количества модификатора увеличивали скорость

Таблица 3 Механические характеристики резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков, содержащих эпоксидную смолу ЭД-10

Содержание ЭД-10	Напряже- ние при удлинении 100%, МПа	Напряже- ние при удлинении 300%, МПа	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительн ое удлине- ние при разрыве, %	Относительное остаточное удлинение, %
время вулканизации – 60 минут					
БНСК-40АМН					
–	6,7	21,54	26,776	384	11,2
0,5	5,952	22,19	22,19	300	5,6
2,5	5,29	19,08	20,65	342,5	6,4
5	18,95	18,95	20,323	332	6,4
БНСК-28АН					
–	5,7	22,7	25,62	354	7,2
0,5	4,73	19,508	20,22	310	5,6
2,5	4,514	17,885	20,882	357,5	5
5	4,134	16,4	20,54	356	4
БНСК-18АН					
–	4,5	16,68	18,87	336	7,2
0,5	4,384	15,2	15,724	310	5,6
2,5	3,96	13	15,248	344	8
5	3,43	11,38	14,676	356	5,6
время вулканизации – 35 минут					
БНСК-40АМН					
–	6,67	20,55	27,078	442	13,6
0,5	4,568	18,705	20,31	326	13,2
2,5	3,99	16,068	20,024	380	7,2
5	3,7	14,176	23,792	526	16,8
БНСК-28АН					
–	4,8	20,3	21,97	332	10,4
0,5	4,476	18,9	19,885	320	4,8
2,5	3,487	14,8	20,62	382,5	7
5	3,13	13	19,164	404	8
БНСК-18АН					
–	5,95	-	17,216	278	8
0,5	3,31	12,77	15,1	348	4,8
2,5	3,375	10,63	13,8	350	8
5	2,354	8,78	11,73	382	9,6

вулканизации по сравнению со смесью не содержащей эпоксидную смолу, более высокое содержание смолы в меньшей степени влияет на скорость вулканизации. Время вулканизации также оказывает существенное влияние на структуру вулканизационной сетки (таблица 2). Уменьшение времени вулканизации приводит к увеличению густоты вулканизационной сетки, но при этом прочностные характеристики практически не изменяются. Эпоксидная смола ЭД-10, вводимая в указанных выше количествах, приводит к ухудшению механических свойств вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Как видно из приведенных данных (таблица 3) для резин со временем вулканизации 60 минут условная прочность при разрыве уменьшается с ведением уже 0,5 мас.ч. олигомера и имеет примерно такие же значения для вулканизатов, содержащих 2,5 и 5 мас.ч. ЭД-10 на 100 мас.ч. каучука.

Список литературы:

1. И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Г. Бикмуллин. Методы исследования структуры и свойств полимеров. – Казань: КГТУ, 2002, – 604 с