

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 678.4.094.25.074:536.495

**Коровина
Юлия Владимировна**

**СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ
ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
ГИДРИРОВАННЫХ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ
С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ РЕЗИН**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов

Минск 2009

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет».

Научный руководитель

Е. И. Щербина, доктор технических наук, профессор кафедры «Технология нефтехимического синтеза и переработка полимерных материалов» учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», профессор

Официальные оппоненты:

С. С. Песецкий, доктор технических наук, заведующий отделом «Технология полимерных композиционных материалов и изделий» Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого» Национальной академии наук Беларуси, профессор;

А. С. Неверов, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Химия» учреждения образования «Белорусский государственный университет транспорта», профессор

Оппонирующая организация

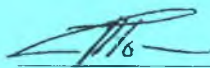
Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Украина, г. Днепропетровск

Защита состоится «8» июня 2009 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова 13а, зал заседаний ученого совета, ауд. 240, корп 4, тел.: (8-017) 227-63-57 (ученый секретарь), факс: (8-017) 227-57-38; e-mail: root@bstu.unibel.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «29» апреля 2009 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент



Толкач О.Я.

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование сырьевой базы, освоение перспективных видов каучуков и других компонентов резиновых смесей и прогрессивных технологий РТИ позволяет выпускать детали высокого качества, которые смогут длительно работать в жестких условиях эксплуатации при экстремальных температурах, высоком давлении, динамических и статических нагрузках. Рецептурные разработки на основе новых полимерных материалов дают возможность без изменения конструкции РТИ и технологических методов их изготовления достичь повышения ресурса работы изделий в несколько раз. Поэтому в последние годы ведутся интенсивные работы с целью замены традиционных каучуков в резинах, предназначенных для эксплуатации в условиях экстремальных нагрузок, на новые модифицированные каучуки специального назначения, в частности на гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки (ГБНК). В то время как во всех ведущих странах мира быстрыми темпами растет производство ГБНК и эластомерных материалов на их основе, страны СНГ не имеют до сих пор собственного производства ГБНК, а исследования в области рецептуростроения, технологии переработки эластомерных композиций на основе ГБНК и изучение их эксплуатационных свойств в основном носят разрозненный характер.

В связи с изложенным актуальным является разработка эластомерных композиционных материалов резинотехнического назначения на базе ГБНК, изучение особенностей структуры и свойств, а также технологии их переработки.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Настоящая работа выполнялась на кафедре «Технология нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов» в рамках государственной научно-технической программы «Новые материалы и защита поверхностей» подпрограмма «Новые материалы», утвержденной приказом Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь от 21.04.05 г. №63 в соответствии с Перечнем, утвержденным Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 11.02.05 г., №153, задание 5.29 (№ гос. рег. 20031927, 2003-2005 гг.); государственной научно-технической программы «Новые материалы и технологии – 2010» подпрограммы «Новые материалы», утвержденной приказом Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь от 23.05.06 г. №114 в соответствии с Перечнем, утвержденным Постановлением Совета Министров Республики



Беларусь от 4.01.06 г., №5, на основании приказа Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь о составе работ по программе от 06.07.06 г. №178, задание 5.33 (№ гос. рег. 20065303, 2006-2008 гг.).

Цель и задачи исследования. Целью работы является создание эластомерных композиций на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, термо- и маслобензостойкостью.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи исследования:

- провести анализ современного состояния исследований в области каучуков специального назначения, определить наиболее перспективные направления использования модифицированных каучуков для производства тепло- и маслобензостойких формовых РТИ;
- установить закономерности формирования структуры эластомерных композиций на основе ГБНК в зависимости от типа используемой вулканизирующей системы;
- исследовать влияние рецептурных факторов на комплекс физико-механических свойств эластомерных композиций;
- разработать рецептуры эластомерных композиций на основе ГБНК с повышенным комплексом технических показателей, обеспечивающих надежную эксплуатацию изделий в условиях воздействия различных агрессивных сред и повышенных температур;
- исследовать эксплуатационные свойства эластомерных композиций уплотнительного назначения на основе ГБНК;
- осуществить опытно-промышленную проверку технических решений, выпустить опытную партию изделий и провести испытания на промышленных предприятиях.

Объектами исследования служили эластомерные композиции на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука. **Предметом исследования** являлись процессы, протекающие при переработке, вулканизации и старении эластомерных композиций на основе ГБНК.

Выбор объекта обусловлен целью и задачами исследования.

Положения, выносимые на защиту.

- Закономерности формирования в процессе пероксидной вулканизации трехмерной пространственной структуры эластомерных композиций на основе частично непредельного ГБНК и влияние бис-(третбутилпероксиизопропил)-бензола и триаллилцианурата, как компонентов пероксидной вулканизирующей системы, на кинетику вулканизации.

- Особенности вулканизации ГБНК с малой остаточной неопределенностью серными вулканизирующими системами различной эффективности, показывающие перспективность применения полуэффективных серных вулканизирующих систем.
- Зависимости структуры и комплекса физико-механических свойств композиций на основе ГБНК от типа и состава используемых вулканизирующих систем, а также природы образующихся поперечных связей.
- Особенности процессов, протекающих при старении эластомерных композиций на основе ГБНК при длительном воздействии горячего воздуха и агрессивных жидкостей, позволяющие прогнозировать работоспособность РТИ.
- Новые составы эластомерных композиций на основе ГБНК и технология получения из них термостойких резиноармированных манжет; параметры их основных эксплуатационных свойств; результаты испытаний и применения в машиностроительном комплексе Республики Беларусь.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, систематизации и анализе литературных данных по теме диссертации, участии в постановке задач исследования, планировании и проведении экспериментов по изучению процесса вулканизации, и установлении влияния рецептурных и технологических факторов на структуру и свойства эластомерных композиций на основе ГБНК, а также проведении необходимых расчетов. Автор активно участвовал в выпуске опытной партии РТИ на основе ГБНК. Экспериментальные данные вибрационной реометрии получены совместно с сотрудниками центральной заводской лаборатории ОАО «Беларусьрезинотехника», данные дифференциальной сканирующей калориметрии и динамической механической спектроскопии получены совместно с сотрудниками отдела «Технология полимерных композиционных материалов и изделий» ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого» НАН Беларуси.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты научных исследований и практического использования разработок были доложены и обсуждены на: ежегодных научно-технических конференциях БГТУ в 2005–2008 гг.; Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, 2005); XI Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Резиновая промышленность. Продукция. Материалы. Технология. Инвестиции» (Москва, Россия, 2005); VIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2005» (Минск, 2005); VI Международной научно-технической конференции «Энерго-

и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, 2005); 7-ой Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия» (Минск, 2006); Международных научно-технических конференциях «Поликомтриб-2005, 2007» (Гомель, 2005, 2007); XI-XIII Международных научно-практических конференциях «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии» (Москва, Россия, 2005–2007); Международной научно-технической конференции «Научоемкие химические технологии-2008» (Волгоград, Россия, 2008); 6–7 Международных научно-технических конференций «Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия» (Днепропетровск, Украина, 2006, 2008).

Опубликованность результатов диссертации

По результатам выполненных исследований опубликовано 25 печатных работ, в том числе 11 статей в научных журналах, включенных в перечень изданий для опубликования результатов диссертационных исследований (5,46 авторских листа), 3 статьи опубликовано в материалах конференций, 11 тезисов докладов, получено 2 патента Республики Беларусь № 9649, № 10706 и 2 патента Российской Федерации № 2304596, № 2322462.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Содержание работы изложено на 157 стр., из них 46 стр. занимают 23 иллюстрации и 43 таблицы, 21 стр. – список использованных литературных источников, включающий 197 наименований, и приложения на 11 стр.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена анализу состояния исследований в области каучуков специального назначения и практического применения композиционных материалов на их основе. Проведен анализ современных модификаций бутадиен-нитрильных каучуков – наиболее распространенных каучуков специального назначения. Проанализированы сведения о возможности их использования для изготовления РТИ, эксплуатируемых при повышенных температурах в агрессивных средах, а также обоснован выбор для этих целей ГБНК. Рассмотрены вопросы рецептуростроения композиций на основе ГБНК. Отмечено, что существенное влияние на термостойкость материалов оказывает тип вулканизирующей системы. Показано, что освоение и внедрение ГБНК в производстве РТИ имеет большое значение и позволит решить некоторые проблемы, связанные с повышением надежности и работоспособности машин и механизмов, эксплуатируемых в различных

отраслях народного хозяйства нашей страны. На основании анализа литературных данных сформулированы основные направления исследований по тематике диссертационной работы и выбраны объекты исследования.

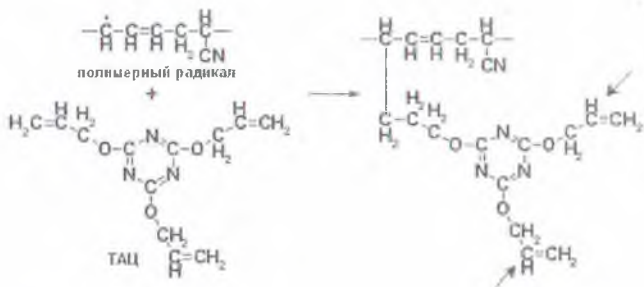
Во второй главе описаны объекты и методы экспериментальных испытаний. В качестве объектов исследований использовали эластомерные композиции, получаемые на основе ГБНК производства фирмы «Bayer» (Германия) марки Therban C3446 (содержание акрилонитрила составляет 34%, а остаточная непредельность 4%). Выбор сополимера со средним содержанием связанного акрилонитрила связан с оптимальным уровнем комплекса свойств (с повышением содержания НАК улучшаются прочность, маслостойкость, износостойкость и теплостойкость, а эластичность и морозостойкость ухудшаются). Присутствие в основной цепи небольшого количества ненасыщенных звеньев бутадиена позволяет использовать для вулканизации эластомерных композиций системы, применяемые как для вулканизации насыщенных, так и непредельных каучуков. Это дает возможность регулировать конечный комплекс свойств получаемых изделий в широком интервале. Для сшивания ГБНК использовали пероксидную и серную вулканизирующие системы. В состав пероксидной системы входили в качестве сшивающего агента – бис-(третбутилпероксиизопропил)-бензол марки Luperox F40KEP (фирма «Arkema», Франция) и соагент пероксидной вулканизации – триаллилцианурат (ТАЦ) (фирма «Degussa-Huls», Германия). В состав серных вулканизирующих систем входили: сера – агент вулканизации и ускорительная группа (сульфенамид Ц, тиурам Д). В качестве наполнителя использовали различные по активности марки технического углерода П-234, П-514 и П-803.

Для изучения кинетики вулканизации резиновых смесей использовали методы вибрационной реометрии (виброреометр фирмы «Монсанто» марки 100), дифференциальной сканирующей калориметрии (микрокалориметр ДСМ-3А) и ротационной вискозиметрии (вискозиметр Муни марки «RNGi» типа ИО). Для описания процессов, протекающих при вулканизации, применяли расчетную методику, основанную на уравнении Шелле. Образующуюся сетку поперечных связей оценивали с помощью метода равновесного набухания (растворитель – бензол), констант упругости эмпирического уравнения Муни-Ривлина и показателя условно-равновесного модуля, определенных на релаксметре осевого растяжения 2029 POP-2. Релаксационные исследования проводили с помощью метода динамической механической спектроскопии (обратный крутильный маятник конструкции Института механики металлополимерных систем им. В.А.Белого НАН Беларуси). Определение физико-механических свойств эластомерных композиций осуществляли по стандартным методикам. Для изучения сопротивления термоокислительным воздействиям и действию агрессивных сред использовали метод термогравиметрического анализа

(дериватограф OD-102) и растровую (сканирующую) электронную микроскопию (микроскоп JEOL JSM-5610 LV).

В третьей главе описаны особенности формирования трехмерной сетчатой структуры эластомерных композиций на основе ГБНК при использовании двух различных сшивающих систем – пероксидной и серной.

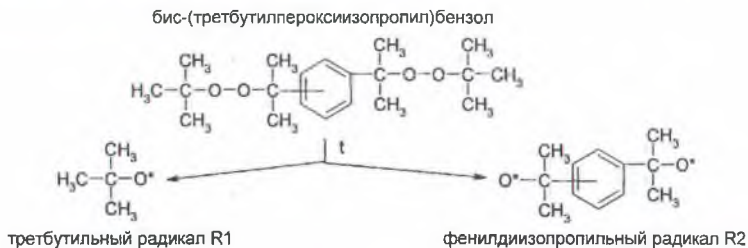
Пероксидная вулканизация. Было изучено влияние дозровок пероксидного сшивающего агента и соагента пероксидной вулканизации на кинетику процесса вулканизации, степень поперечного сшивания вулканизатов, а также на их физико-механические свойства. Показано, что введение триаллилцианурата приводит к увеличению количества образующихся поперечных связей. Добавление соагента в состав вулканизирующей группы (2,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучука) приводит к росту ~ на 20% максимального значения крутящего момента (M_{max}). Величина M_{max} находится в прямой зависимости от плотности образующейся в процессе вулканизации сетки поперечных связей. Увеличение плотности поперечного сшивания происходит за счет достаточно высокой подвижности молекул ТАЦ, которая повышает вероятность его встречи с полимерным радикалом. При этом ТАЦ за счет своих трех двойных связей выступает как агент, обуславливающий дополнительное сшивание полимера (стрелочками указаны возможные направления протекания реакций):



Величина M_{max} практически не изменяется при увеличении содержания соагента в составе вулканизирующей группы (от 2,0 до 4,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучука). Анализ физико-механических свойств композиций показал, что оптимальная дозировка ТАЦ – 2,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучука.

Изучение кинетики процесса пероксидной вулканизации методом дифференциальной сканирующей калориметрии показало, что для всех исследуемых резиновых смесей характерно наличие двух областей на термограммах, появление которых, вероятно, обусловлено природой используемого пероксида (рисунок 1, таблица 1).

При термическом распаде бис-(третбутилпероксиизопропил)-бензола образуется два типа активных радикалов различного молекулярного объема (третбутильный и фенилдиизопропильный радикал):



Область I (рисунок 1), вероятно, появляется в связи с инициированием образования поперечных связей более подвижными третбутильными радикалами (R1), которые легко распределяются в объеме эластомерной матрицы и быстро активируют реакции сшивания. Распределение фенилдиизопропильных радикалов (R2) из-за их большого объема стерически затруднено и для образования поперечных связей, в данном случае, необходимо преодоление более высокого энергетического барьера, поэтому в эластомерной матрице поперечные связи с участием радикалов R2 образуются при более высоких температурах. С увеличением содержания пероксида в составе вулканизирующей группы возрастает суммарная величина тепловых эффектов в областях I и II, что указывает на повышение плотности поперечного сшивания.

Методом равновесного набухания (рисунок 2) установлено, что увеличение содержания пероксида от 4,0 до 8,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучука приводит к росту плотности поперечного сшивания вулканизатов (от $3,5 \pm 4,0 \times 10^{-4}$ до $5,4 \pm 7,0 \times 10^{-4}$ моль/см³).

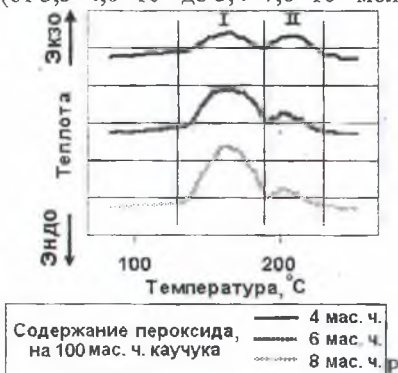
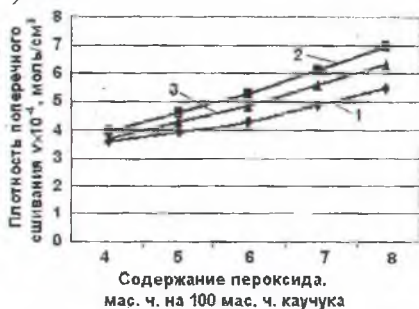


Рисунок 1 – Кривые ДСК эластомерных композиций с различным содержанием пероксида



Температура вулканизации: 1 - 140°C, 2 - 160°C, 3 - 180°C

Рисунок 2 – Зависимость плотности поперечного сшивания пероксидных вулканизатов от температуры вулканизации

Таблица 1 – Значения тепловых эффектов в областях I и II (в соответствии с рисунком 1)

Характеристики		Содержание пероксида, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука:		
		4	6	8
Тепловой эффект, для областей, Дж/г:	I	12,8	26,8	32,4
	II	10,2	4,4	4,4

При увеличении температуры вулканизации от 140°C до 160°C плотность поперечного сшивания возрастает, а при дальнейшем увеличении температуры до 180°C – уменьшается. Такой характер изменения структурных параметров, рассчитанных на основе реометрических данных по уравнению Шелле, связан с увеличением доли реакций деструкции в процессе образования трехмерной структуры вулканизата при температуре вулканизации 180°C.

Физико-механические свойства вулканизатов подтверждают влияние содержания сшивающего агента и условий проведения процесса вулканизации на плотность образующейся сетки поперечных связей.

Оценка стабильности структуры образованной сетки поперечных связей вулканизатов с помощью констант упругости эмпирического уравнения Муни-Ривлина показала, что при пероксидной вулканизации ГБНК образуется сетка термостабильных поперечных связей, что обуславливает низкий уровень накопления остаточных деформаций при сжатии (ОДС) (20% – при температуре испытания 100°C, 40% – при температуре 150°C).

Методом динамической механической спектроскопии показано, что с увеличением содержания пероксида (от 4,0 мас.ч. до 8,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучука) температура стеклования, соответствующая α -релаксационному переходу, смещается в сторону более высоких температур (от -20,7 до -19,14°C). При этом температурный предел хрупкости всех исследуемых композиций не выше -60°C. Установленное различие обусловлено проявлением вынужденной высокоэластичности, которое может происходить при температурах выше β -релаксационного перехода (-76+-80°C).

Показано, что для эластомерных композиций на основе ГБНК оптимальными являются вулканизирующая система, содержащая 6,0 мас.ч. пероксида, 2,0 мас.ч. соагента, и температура вулканизации 160°C. При таких условиях образуется стабильная сетка прочных С-С связей, которая обеспечивает композициям высокие прочностные свойства (условная прочность при растяжении – 21,2 МПа) и низкий уровень накопления ОДС (20% – при температуре испытания 100°C, 40% – при температуре 150°C).

Серная вулканизация. Особенности строения макромолекул изучаемой марки ГБНК, а именно наличие небольшого количества двойных связей в

основной полимерной цепи, позволяют проводить процесс вулканизации с использованием серных вулканизирующих систем. В работе рассмотрены различные по эффективности серные вулканизирующие системы (таблица 2): от обычной (шифр 1) до эффективной (шифр 5).

Таблица 2 – Составы различных по эффективности серных вулканизирующих систем

Наименование ингредиентов	Шифр резиновой смеси и дозировки ингредиентов, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука				
	1	2	3	4	5
Серя	1,0	0,9	0,8	0,5	0,2
Сульфенамид Ц	1,0	1,25	1,5	1,5	1,5
Тиурам Д	1,0	1,25	1,5	2,0	2,5

Анализ реометрических зависимостей показал, что снижение содержания серы и увеличение дозировок ускорителей вулканизации в составе вулканизирующей системы приводит к возрастанию величин индукционного периода (в 2–2,5 раза) и снижению показателя скорости вулканизации (на 25–43%).

С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии показано (рисунок 3, таблица 3), что количество энергии, выделяемой при вулканизации резиновых смесей с использованием обычных серных вулканизирующих систем, практически соответствует количеству энергии, выделяемой при вулканизации с использованием полуэффективных серных систем. При использовании для вулканизации серных эффективных систем величина выделяемой энергии минимальна. Следовательно, можно предположить, что вулканизаты, полученные с применением серных эффективных вулканизирующих систем, будут иметь более низкую плотность поперечного сшивания по сравнению с вулканизатами, полученными при использовании обычной и полуэффективной систем.

Использование эффективной серной вулканизирующей системы для изучаемого ГБНК с низкой неопределенностью (~ 4%) приводит к уменьшению вероятности образования поперечных связей между двумя макромолекулами и, как следствие, к снижению плотности поперечного сшивания вулканизатов (рисунок 4).

На основании рассчитанных кинетических параметров вулканизации показано, что с увеличением температуры вулканизации от 140 до 180°C скорость сшивания для всех серных вулканизирующих систем возрастает в 2–5 раз, а скорость деструкции – в 30–50 раз. Это приводит к снижению плотности поперечного сшивания вулканизатов, полученных при температуре 180°C.

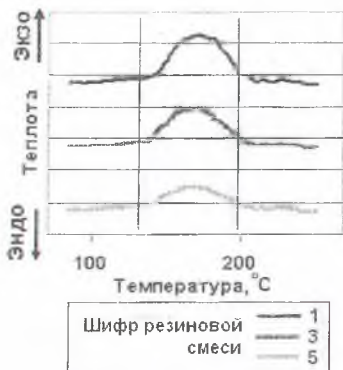


Рисунок 3 – Кривые ДСК эластомерных композиций с различными по эффективности серными вулканизирующими группами

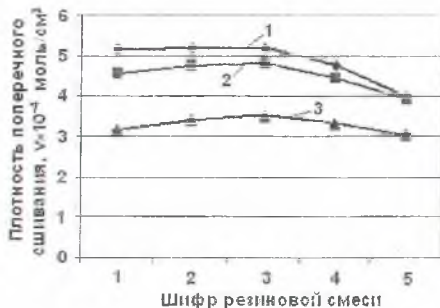


Рисунок 4 – Зависимость плотности поперечного сшивания серных вулканизаторов от температуры вулканизации
Температура вулканизации: 1 - 140°C, 2 - 160°C, 3 - 180°C

Таблица 3 – Значения тепловых эффектов в соответствии с рисунком 3

Характеристики	Шифр резиновой смеси		
	1	3	5
Тепловой эффект, Дж/г:	19,2	20,8	14,6

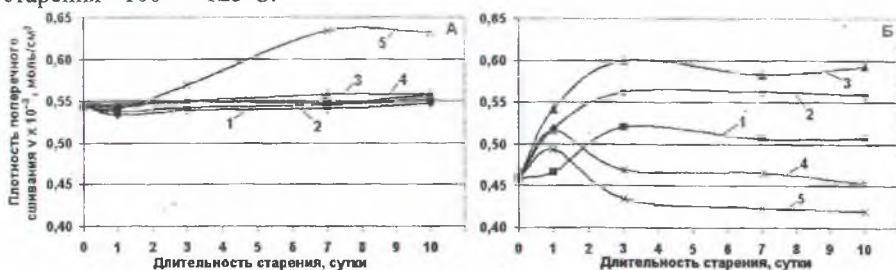
Физико-механические свойства серных вулканизаторов находятся в прямой зависимости от плотности поперечного сшивания. Увеличение эффективности используемой серной вулканизирующей системы приводит к снижению модульности композиций (с 5,1–3,4 до 3,4–2,2 МПа), твердости (от 70 до 67–65 усл. ед.) и увеличению относительного удлинения при разрыве (от 530–360 до 620–470%), уровня накопления ОДС (от 40–52 до 38–59%).

При использовании меньшего количества серы и увеличении эффективности вулканизирующей системы температура стеклования незначительно снижается (от $-20,6 \pm 18,8^\circ\text{C}$ до $-20,3 \pm 19,1^\circ\text{C}$), что связано с уменьшением сульфидности поперечных связей и увеличением вероятности внутримолекулярного присоединения серы.

Установлено, что для эластомерных композиций на основе ГБНК предпочтительно использование полуживых серных сшивающих систем. Оптимальная температура вулканизации – 160°C. Вулканизационная сетка при этом характеризуется равномерно распределенными термолабильными сульфидными связями, что придаст композициям высокие прочностные (условная прочность при растяжении – 26,4 МПа) и эластические (эластичность по отскоку – 28%) свойства.

Изучение влияния типа и содержания наполнителя на свойства эластомерных композиций на основе ГБНК, содержащих как пероксидные, так и серные вулканизирующие системы, показало, что целесообразным является использование полуактивного печного технического углерода марки П-514 (45–50 мас. ч. на 100 мас.ч. каучука). Разработанные композиции технологичны при переработке (вязкость по Муни – 88–96 усл.ед.) и обладают оптимальным уровнем показателей физико-механических свойств.

В четвертой главе изучены процессы, протекающие при воздействии высоких температур и агрессивных сред на разработанные эластомерные композиции. Проведенные исследования показали, что эластомерные композиции на основе ГБНК характеризуются высокой термо- и маслбензостойкостью. Установлено, что в присутствии кислорода воздуха процессы термоокислительной деструкции у пероксидных вулканизатов протекают только при температуре +150°C (рисунок 5). Изменение структуры композиций с применением серной вулканизирующей системы из-за низкой энергии серных поперечных связей наблюдается уже при температурах старения +100 ÷ +125°C.



Температура старения: 1 - 70°C, 2 - 85°C, 3 - 100°C, 4 - 125°C, 5 - 150°C

Рисунок 5 – Зависимость плотности поперечного сшивания пероксидных (А) и серных (Б) вулканизатов на основе ГБНК от продолжительности и температуры старения

Старение в отсутствие кислорода воздуха в жидких агрессивных средах сопровождается процессами релаксации межмолекулярных связей у пероксидных вулканизатов и перегруппировкой полисульфидных связей у серных вулканизатов. При этом значительных изменений структуры вулканизатов не происходит.

В пятой главе описана технология производства резинотехнических изделий на основе разработанных эластомерных композиций. Оработка технологии получения РТИ уплотнительного назначения проводилась в рамках, существующей технологии получения резиноармированных манжет на ОАО «Беларусьрезинотехника». Оработаны режимы смешения эластомерных композиций на основе ГБНК; выбран оптимальный температурный режим процесса шприцевания заготовок; определено время и температура

вулканизации композиций. Выпущены опытные образцы резиновых армированных манжет. Проведено сравнение показателей свойств готовых изделий с отечественными и зарубежными аналогами (таблица 4).

Таблица 4 – Сравнительная характеристика опытной эластомерной композиции на основе ГБНК и композиций, применяемых для производства уплотнительных изделий для эксплуатации при обычных и повышенных температурах

Показатели	Величины		
	Требования ГОСТ 8752-79 на манжеты резиновые армированные для валов		Опытные образцы, полученные по предложенной технологии на основе ГБНК
	Для эксплуатации в условиях обычных температур	Для эксплуатации в условиях повышенных температур	
1	2	3	4
Страна производитель	Республика Беларусь	Российская Федерация	Республика Беларусь
Тип каучука	БНК	ФК	ГБНК
Индекс стоимости (манжета на основе БНК=1,0)	1	2,7	2,2
Температурный интервал работоспособности, °С	-30÷+100	-45÷+150	-60÷+150
Показатели свойств эластомерных композиций:			
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	9,8	19,6	19,8
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	200	90	340
Твердость по Шору А, усл.ед., в пределах	75-85	76-86	70
Изменение показателей после старения на воздухе в течение 72 ч. при температуре:			
а) условной прочности, %, не менее	+100	+150	+150
б) твердости, усл.ед.	-30	-50	-10
	±10	±10	±10

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
Изменение показателей после воздействия ASTM №1 в течение 72 ч. при температуре:			
а) условной прочности, %, не менее	+100	+150	+150
б) твердости, усл.ед.	±10	±15	±10
в) массы, %	±10	±10	±10
Показатели свойств РТИ:			
Изменение массы после воздействия ASTM №1 в течение 72 ч., %, при температуре:			
100°C	±10	-	-
150°C	-	±10	±10
Морозостойкость, °С	-30	-45	-60

Сопоставление свойств разработанных композиций с зарубежными аналогами свидетельствует об их конкурентоспособности и о возможности использования для производства резинотехнических деталей уплотнительного назначения стойких в агрессивных средах при температурах до +150°C, что позволит сократить импорт аналогичных изделий.

Опытные образцы резиновых армированных манжет прошли стендовые испытания на предприятиях машиностроительного комплекса Республики Беларусь (УП «Минский моторный завод», УП «Минский завод колесных тягачей»), получены положительные заключения.

Выпущены опытные образцы теплостойких пластин на основе ГБНК для предприятий мебельной промышленности, проведено обрезинивание валов для легкой промышленности. Получены положительные заключения от ОАО «Мозырьдрев» и ОАО «Славянка».

Выпуск РТИ на основе разработанных композиций освоен на ОАО «Беларусьрезинотехника». За период с 01.04.08 г. по 01.02.09 г. на ОАО «Беларусьрезинотехника» было освоено производство семи типоразмеров резиновых армированных манжет и пластины теплостойкой на основе ГБНК, прибыль от реализации новой продукции составила 14,3 млн. рублей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты

На основании полученных экспериментальных данных обосновано предположение о том, что в процессе пероксидной вулканизации с участием бис-(третбутилпероксиизопропил)-бензола при формировании трехмерной сетки участвуют два типа активных радикалов различного молекулярного объема: третбутильный и фенилдиизопропильный радикалы. При этом предполагается, что более подвижные третбутильные радикалы, относительно легко распределяясь в объеме эластомерной матрицы, эффективно инициируют реакции сшивания макромолекул. Вклад в образовании трехмерной структуры фенилдиизопропильных радикалов из-за их большого объема и стерических затруднений менее значим, что подтверждается анализом тепловых эффектов, при вулканизации резин [10-А], [24-А].

Показано влияние триаллилцианурата (соагента пероксидной вулканизации) на процесс вулканизации гидрированного бутадиен-нитрильного каучука бис-(третбутилпероксиизопропил)-бензолом. Эффективность действия соагента определяется повышением концентрации реакционно способных участков полимерной цепи, что приводит к увеличению количества образующихся поперечных связей (~ на 20 %) [23-А], [24-А].

Определен оптимальный состав пероксидной вулканизирующей системы: 6 мас. ч. бис-(третбутилпероксиизопропил)-бензола и 2,0 мас. ч. триаллилцианурата. Показано, что применение пероксидной вулканизирующей системы, позволяет получать вулканизаты с сеткой прочных термостабильных углерод-углеродных связей, которые обеспечивают композициям высокие прочностные свойства (21,2 МПа), низкий уровень накопления ОДС (~40% при температуре 150°C) [3-А], [6-А], [9-А], [10-А], [17-А], [21-А], [24-А].

Установлено, что из различных по эффективности серных вулканизационных систем (обычная, полуэффективная и эффективная) наиболее целесообразно применение полуэффективной вулканизирующей системы. Использование полуэффективной серной системы позволяет получать вулканизационную сетку с равномерно распределенными термолабильными поперечными сульфидными связями и обеспечивает композициям высокие эластические (эластичность по отскоку – 28%) и прочностные (26,4 МПа) свойства. На основании анализа физико-механических свойств определен оптимальный состав полуэффективной серной вулканизирующей системы – 0,8 мас. ч. серы, 1,5 мас. ч. тиурама Д и 1,5 сульфенамида Ц [3-А – 5-А], [9-А], [12-А – 14-А], [17-А – 21-А], [24-А].

На основании изучения влияния типа и содержания наполнителя на свойства вулканизатов установлено, что наиболее оптимальным является использование полуактивного печного технического углерода марки П-514 в дозировке 45–50 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, что позволяет получать композиции, технологичные при переработке (вязкость по Муни – 88–96 усл.ед.) и обладающие оптимальным уровнем показателей физико-механических свойств [15-А], [16-А], [20-А].

Показано, что разработанные композиции обладают высокой стабильностью свойств при старении в агрессивных средах и работоспособны в температурном интервале от –60 до +150°C [1-А], [2-А], [7-А – 9-А], [11-А], [21-А], [22-А], [24-А], [25-А]. В присутствии кислорода воздуха у пероксидных вулканизатов при температурах ниже 150°C не наблюдается протекания процессов термоокислительной деструкции, а у серной вулканизатов из-за низкой энергии серных поперечных связей изменение структуры наблюдается уже при температурах старения 100–125°C. Старение в жидких агрессивных средах в отсутствие кислорода воздуха, как у пероксидных, так и у серных вулканизатов сопровождается преимущественно процессами релаксации межмолекулярных связей (пероксидных) и перегруппировкой полисульфидных связей (серных). Значительных изменений структуры вулканизатов при этом не происходит [3-А], [7-А], [8-А], [22-А], [24-А].

Разработаны новые эластомерные композиционные материалы на основе ГБНК, получены два патента Республики Беларусь и два патента Российской Федерации [26-А – 29-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Отработана технология получения эластомерных композиций и РТИ на их основе, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, термо- и маслостойкостью. Проведена опытно-промышленная проверка технических решений, выпущены и направлены на УП «Минский моторный завод», УП «Минский завод колесных тягачей» опытные партии резиновых армированных манжет; выпущены опытные термостойкие резиновые пластины для ОАО «Мозырьдрев»; обрешиненные валы для ОАО «Славянка»; получены положительные заключения.

Список публикаций соискателя

Статьи

1-А. Коровина, Ю.В. Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки. Свойства и применение / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская // Труды БГТУ. Сер. IV Химия и технология орган. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 14 – 16.

2-А. Коровина, Ю.В. Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки – термостойкие полимеры / Ю.В. Коровина // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2005. – № 5. – С. 54 – 56.

3-А. Влияние типа сшивающего агента на свойства эластомерных композиционных материалов / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская, М.Е. Лейзеронк // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2005. – Т. 10. – № 4. – С. 34 – 37.

4-А. Особенности серной вулканизации гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская, М.Е. Лейзеронк // *Каучук и резина.* – 2006. – № 2. – С. 6 – 9.

5-А. Коровина, Ю.В. Оценка реакций структурирования и деструкции в процессе серной вулканизации гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская // *Труды БГТУ: Сер. IV Химия и технология орган. в-в.* – 2006. – Вып. XIV. – С. 61 – 63.

6-А. Пероксидная вулканизация гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская, М.Е. Лейзеронк // *Каучук и резина.* – 2007. – № 1. – С. 4 – 7.

7-А. Особенности термического старения резин на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю.В. Коровина, О.А. Ивашкевич, Р.М. Долинская, Е.И. Щербина // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2007. – № 4. – С. 90 – 94.

8-А. Коровина, Ю.В. Свойства резин на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука при старении в агрессивных средах / Ю.В. Коровина // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2007. – Т. 12. – № 3. – С. 42 – 45.

9-А. Влияние вулканизирующих систем на структуру и свойства эластомерных сеток на основе каучука ГБНК / Ю.В. Коровина, Щербина, Р.М. Долинская, М.Е. Лейзеронк // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2007. – № 5. – С. 140 – 144.

10-А. Коровина, Ю.В. Изучение процесса вулканизации гидрированного бутадиен-нитрильного каучука методом дифференциальной сканирующей калориметрии / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская // *Труды БГТУ. Сер. IV Химия и технология орган. в-в.* – 2007. – Вып. XV. – С. 92 – 94.

11-А. Коровина, Ю.В. Сопоставление эксплуатационных свойств резин на основе каучуков специального назначения / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская // *Труды БГТУ. Сер. IV Химия и технология орган. в-в.* – 2008. – Вып. XVI. – С. 107 – 109.

Материалы конференций

12-А. Коровина, Ю.В. Ресурсосберегающая технология производства эластомерных композиций / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская // *Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически*

безопасные технологии: Материалы международной научно-технической конференции, Минск, 16-18 ноября 2005 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.] – Минск, 2005. – Ч. 2. – С. 40 – 42.

13-А. Коровина, Ю.В. Энергосберегающая вулканизирующая система для гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Материалы докладов VI международной научно-технической конференции Гродно, 1 - 2 ноября 2005 г. / ГрГУ; редкол.: А.И. Свириденко [и др.] – Гродно, 2006. – С. 148 – 152.

14-А. Коровина, Ю.В. Изучение параметров процессов структурирования и деструкции эластомерных композиционных материалов / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская // «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия»: Материалы докладов 7-ой международной научно-технической конференции, Минск, 16 - 17 мая 2006 г. / Институт порошковой металлургии БГНПК ПМ; редкол.: А.Ф. Ильюшенко [и др.] – Минск, 2006. – С. 194 – 195.

Тезисы докладов

15-А. Изучение влияния технического углерода на вулканизационные и физико-механические свойства резиновых смесей на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская, М.Е. Лейзеронк // Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии: Сборник докладов XI международной научно-практической конференции, Москва, 16 - 20 мая 2005 г. / ООО «Научно-технический центр «НИИШП»; редкол.: А.М. Пичугин [и др.] – Москва, 2005. – С. 100 – 102.

16-А. Изучение вулканизационных характеристик наполненных резин на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская, М.Е. Лейзеронк // Резиновая промышленность. Продукция. Материалы. Технология. Инвестиции: Материалы XI всероссийской научно-практической конференции (с международным участием), Москва, 23 - 25 мая 2005 г. / ИШП; редкол.: Б.С. Гришин [и др.] – Москва, 2005. – С. 62 – 63.

17-А. Коровина, Ю.В. Влияние типа сшивающего агента на свойства эластомерных композиционных материалов / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина // Полкомтриб-2005: Тезисы докладов международной научно-технической конференции, Гомель, 18 - 21 июля 2005 г. / ИММС НАНБ; редкол.: В.Н. Адериha [и др.] – Гомель, 2005. – С. 94.

18-А. Коровина, Ю.В. Синтез резин на основе модифицированных бутадиен-нитрильных каучуков / Ю.В. Коровина, Р.М. Долинская, Е.И. Щербина // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Тезисы докладов VIII международной научно-технической конференции

«Реактив-2005», Минск, 18 - 21 октября 2005 г. / БГТУ; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.] – Минск, 2005. – С. 80.

19-А. Коровина, Ю.В. Энергосберегающая вулканизирующая система для гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Тезисы докладов VI международной научно-технической конференции, Гродно, 1 - 2 ноября 2005 г. / ГрГУ; редкол.: А.И. Свириденко [и др.] – Гродно, 2005. – С. 178 – 179.

20-А. Вулканизация наполненных резиновых смесей на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская, В.В. Русецкий, М.Е. Лейзеронко // Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии: Сборник докладов XII международной научно-практической конференции, Москва, 22 - 26 мая 2006 г. / ООО «Научно-технический центр «НИИШП»; редкол.: А.М. Пичугин [и др.] – Москва, 2006. – С. 110 – 111.

21-А. Влияние вулканизирующих систем на структуру и свойства эластомерных сеток на основе каучука ГБНК / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская, М.Е. Лейзеронко // «Эластомеры: Материалы, технология, оборудование, изделия»: Тезисы докладов шестой Украинской международной научно-технической конференции, Днепропетровск, 25 - 30 сентября 2006 г. / УГХТУ; редкол.: Ю.Р. Эбич [и др.] – Днепропетровск, 2006. – С. 85 – 86.

22-А. Изучение термического старения резин на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская, В.В. Русецкий, М.Е. Лейзеронко // Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии: Сборник докладов XIII международной научно-практической конференции, Москва, 21 - 25 мая 2007 г. / ООО «Научно-технический центр «НИИШП»; редкол.: А.М. Пичугин [и др.] – Москва, 2007. – С. 177 – 178.

23-А. Коровина, Ю.В. Влияние соагента пероксидной вулканизации на структуру и свойства эластомерных композиционных материалов / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина // Поликомтриб-2007: Тезисы докладов международной научно-технической конференции, Гомель, 16 - 19 июля 2005 г. / ИММС НАНБ; редкол.: В.Н. Адерица [и др.] – Гомель, 2007. – С. 147 – 148.

24-А. Коровина, Ю.В. Свойства и особенности переработки эластомерных композиций на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков / Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская // «Эластомеры: Материалы, технология, оборудование, изделия»: Тезисы докладов седьмой Украинской международной научно-технической конференции, Днепропетровск, 29 сентября - 3 октября 2008 г. / УГХТУ; редкол.: Ю.Р. Эбич [и др.] – Днепропетровск, 2008. – С. 58 – 59.

25-А. Создание полимерных композиционных материалов на основе термостойких полимеров / Р.М. Долинская, Е.И. Щербина, Д.В. Русецкий, Ю.В. Коровина // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2008. – Т. 10. – № 1. – С. 10-14.

Патенты

26-А. Вулканизуемая резиновая смесь на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука: пат. 2304596 РФ, МПК6 С 08 L 9/00, С 08 L 33/00, С 08 L 33/08, С 08 К 13/02 / Русецкий В.В., Коровина Ю.В., Лейзеронк М.Е., Русецкий Д.В., Кротова Т.В., Михедов Н.Н., Касперович В.И., Максимова В.П.; заявитель ОАО «Беларусьрезинотехника» - № 2005127487/04; заявл. 01.09.2005 опубл. 20.08.2007 // <http://ep.espacenet.com>. – Дата доступа 05.11.2007.

27-А. Вулканизуемая резиновая смесь на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука: пат. 9649 Респ. Беларусь, МПК6 С 08 L 9/00, С 08 L 33/00 / Русецкий В.В., Коровина Ю.В., Лейзеронк М.Е., Русецкий Д.В., Кротова Т.В., Михедов Н.Н., Касперович В.И., Максимова В.П.; заявитель ОАО «Беларусьрезинотехника» - № 20050499; заявл. 23.05.2005 опубл. 30.08.2007 // <http://belgopatent.org.by>. – Дата доступа 05.11.2007.

28-А. Эластомерная композиция на основе бутадиен-нитрильного каучука повышенной атмосферо- и озоностойкости: пат. 2322462 РФ, МПК6 С 08 L 9/00, С 08 L 9/02, С 08 К 5/14, С 08 К 5/205, С 08 К 5/21 / Русецкий В.В., Коровина Ю.В., Лейзеронк М.Е., Русецкий Д.В., Кротова Т.В., Михедов Н.Н., Касперович В.И., Максимова В.П., Пасько В.Б.; заявитель ОАО «Беларусьрезинотехника» - № 2006116224/04; заявл. 11.05.2006 опубл. 20.04.2008 // <http://ep.espacenet.com>. – Дата доступа 07.11.2008.

29-А. Эластомерная композиция на основе бутадиен-нитрильного каучука повышенной атмосферо- и озоностойкости: пат. 10706 Респ. Беларусь, МПК6 С 08 L 9/00, С 08 L 9/02, С 08 К 5/14 / Русецкий В.В., Коровина Ю.В., Лейзеронк М.Е., Русецкий Д.В., Кротова Т.В., Михедов Н.Н., Касперович В.И., Максимова В.П., Пасько В.Б.; заявитель ОАО «Беларусьрезинотехника» - № 20060039; заявл. 30.06.2006 опубл. 30.06.2008 // <http://belgopatent.org.by>. – Дата доступа 05.11.2008.

РЕЗЮМЕ

Коровина Юлия Владимировна

Свойства и особенности переработки эластомерных композиций на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков с целью получения термостойких резин

Ключевые слова: гидрированный бутадиен-нитрильный каучук, эластомерная композиция, вулканизирующая система, остаточная непредельность, пероксид, соагент вулканизации, сера, эффективность вулканизирующей системы, кинетика вулканизации, плотность сшивания, физико-механические свойства, термоокислительная стойкость, агрессивные среды, уплотнительные изделия.

Цель работы: создание эластомерных композиций на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, термо- и маслобензостойкостью.

Объекты исследования: эластомерные композиции на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука. Предмет исследования: процессы, протекающие при переработке, вулканизации и старении эластомерных композиций на основе ГБНК.

Методы исследования: вибрационная реометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, ротационная вискозиметрия, динамическая механическая спектроскопия, термогравиметрический анализ, растровая (сканирующая) электронная микроскопия, стандартные методики ГОСТ определения физико-механических свойств, расчетные методы.

Установлено, что в процессе пероксидной вулканизации ГБНК при формировании трехмерной сетки участвуют два типа активных радикалов различного молекулярного объема, показан вклад этих радикалов в процесс образования трехмерной структуры. Определена роль триаллилцианурата (соагента пероксидной вулканизации) в процессе вулканизации. Показано, что применение пероксидной вулканизирующей системы позволяет получать вулканизаты с сеткой прочных термостабильных связей, которые обеспечивают композициям высокие прочностные свойства и низкий уровень накопления ОДС. Установлено, что использование для вулканизации ГБНК полуэффективной серной системы позволяет получать вулканизационную сетку с равномерно распределенными термолабильными поперечными связями и обеспечивает композициям высокие эластические и прочностные свойства. Установлено, что разработанные композиции обладают высокой стабильностью свойств при старении в агрессивных средах при высоких температурах. Рекомендовано использовать разработанные эластомерные композиционные материалы на основе ГБНК для производства резинотехнических изделий, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, термо- и маслобензостойкостью.

РЭЗІЮМЭ

Каровіна Юлія Уладзіміраўна

Уласцівасці і асаблівасці перапрацоўкі эластамерных кампазіцый на аснове гідрыраваных бутадыен-нітрыльных каўчукаў з мэтай атрымання тэрматрывалых гум

Ключавыя словы: гідрыраваны бутадыен-нітрыльны каўчук, эластамерная кампазіцыя, вулканізавальная сістэма, астатняя негранічнасць, пераксід, саагент вулканізацыі, сера, эфектыўнасць вулканізавальнай сістэмы, кінетыка вулканізацыі, шчыльнасць сшывання, фізіка-механічныя ўласцівасці, тэрмааксіяляльная трываласць, агрэсіўнае асяроддзе, ушчыльняльныя вырабы.

Мэта даследавання: стварэнне эластамерных кампазіцый на аснове гідрыраванага бутадыен-нітрыльнага каўчуку з высокімі эксплуатацыйнымі ўласцівасцямі, тэрма- і маслабензатрываласцю.

Аб'екты даследавання: эластамерныя кампазіцыі на аснове гідрыраванага бутадыен-нітрыльнага каўчуку. Прадмет даследавання: працэсы, якія адбываюцца пры перапрацоўцы, вулканізацыі і старэнні эластамерных кампазіцый на аснове ГБНК.

Метады даследавання: вібрацыйная рэаметрыя, дыферэнцыяльная сканавальная каларыметрыя, ратацыйная візказімітрыя, дынамічная механічная спектраметрыя, тэрмагравіметрычны аналіз, электронная мікраскапія, стандартныя метадыкі ДАСТ вызначэння фізіка-механічных уласцівасцей, разліковыя метады.

Устаноўлена, што ў працэсе пераксіднай вулканізацыі ГБНК пры фарміраванні трохмернай сеткі ўдзельнічаюць два тыпы актыўных радыкалаў рознага малекулярнага аб'ёму, паказаны ўклад гэтых радыкалаў у працэс утварэння трохмернай структуры. Вызначана роля трыаліліцыанурату (саагенту пераксіднай вулканізацыі) у працэсе вулканізацыі. Паказана, што ўжыванне пераксіднай вулканізавальнай сістэмы дазваляе атрымліваць вулканізаты з сеткай трывалых тэрмастабільных сувязей, якія забяспечваюць кампазіцыям высокія трываласныя ўласцівасці і нізкі ўзровень назапашвання АДС. Устаноўлена, што выкарыстанне для вулканізацыі ГБНК паўэфектыўнай сернай сістэмы дазваляе атрымліваць вулканізацыйную сетку з раўнамерна размеркаванымі тэрмалабільнымі папярочнымі сувязямі і забяспечвае кампазіцыям высокія эластычныя і трываласныя ўласцівасці. Устаноўлена, што распрацаваныя кампазіцыі валодаюць высокай стабільнасцю ўласцівасцей пры старэнні ў агрэсіўных асяроддзях пры высокіх тэмпературах. Рэкамендавана выкарыстоўваць распрацаваныя эластамерныя кампазіцыйныя матэрыялы на аснове ГБНК для вытворчасці гуматэхнічных вырабаў, якія валодаюць высокімі эксплуатацыйнымі ўласцівасцямі, тэрма- і маслабензатрываласцю.

SUMMARY

Karovina Uliya Vladimirovna

Behavior and peculiarities of based on hydrogenated butadiene nitrile rubber elastomeric compositions processing with aim to create heat-resistant rubbers

Key words: hydrogenated butadiene-nitrile rubber, elastomeric composition, cure system, residual unsaturation, peroxide, coagent, sulfur, effectiveness of vulcanization system, vulcanization kinetics, cure rate, physical-mechanical properties, thermal-oxidative stability, hostile environment, sealing articles.

The aim of the research: development of a composite elastomeric material on the basis of hydrogenated butadiene-nitrile rubber, with high complex of performance attributes, thermal-oxidative stability and resistance to hostile environment effect.

The object of the research: elastomeric compositions on the basis of hydrogenated butadiene-nitrile rubber. The subject of the research: processes occurring during treatment, cure and ageing of elastomeric compositions on the basis of hydrogenated butadiene-nitrile rubber.

The methods of the research: vibration rheometry, differential scanning calorimetry, vibration rheometry, dynamic mechanical spectrometry, thermogravimetry, electron microscopy, GOST standard procedures of physical-mechanical properties determination, calculation methods.

It is proved that during the peroxide cure process two types of different molecular volume active radicals take part in forming a three-dimensional structure of elastomeric compositions. Endowment of these radicals in the three-dimensional structure forming process is shown, the part of triallylcyanoate (coagent of peroxide cure) in the vulcanization process is determined. It is proved that the peroxide cure system allows to get vulcanizates with strong thermostable bonds, that guarantee high tensile strength and low compression set of rubber compositions. It is shown that the use of a semi-efficient sulfur cure system allows to get vulcanizates with evenly distributed thermolabial crosslinks and provides compositions with durability and high elastic properties. It is determined that the developed rubber compositions possess high stability of properties under high temperature and aggressive environment influence. It is recommended to use the developed HNBR-based rubber compositions to produce rubber technical articles with high performance attributes, thermal and oil resistance.



Научное издание

Коровина Юлия Владимировна

**СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ
ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
ГИДРИРОВАННЫХ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ
С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ РЕЗИН**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ответственный за выпуск Ю.В.Коровина

Подписано в печать 23.04.2009. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,4.
Тираж 60 экз. Заказ 154.

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006, Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006, Минск, Свердлова, 13.
ЛПІ № 02330/0150477 от 16.01.2009.