

УДК 678.7

И. Б. Шилов, Р. Л. Веснин, Е. С. Широкова, Д. А. Козулин

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

В статье приведены исследования по влиянию рецептуры на свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Рассматривается влияние соотношения бутадиен-нитрильных каучуков и вулканизирующей группы на характеристики резин. Для определения характеристик резиновых смесей и вулканизатов применяли стандартизованные методики.

В настоящее время резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков широко применяются для изготовления маслобензостойких резиновых технических изделий. Во многих известных рецептурах резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков применяются вулканизирующие группы, содержащие серу. Однако, применение перекисной вулканизирующей группы позволяет создавать резины с более высокой химической стойкостью, в частности с более высокой стойкостью к окислению. Применение резин с перекисной вулканизирующей группой, в частности для манжет стиральных машин позволило значительно снизить их изнашиваемость.

Цель статьи предоставить рекомендации для улучшения характеристик резин при использовании органических перекисей при создании резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Статья адресована, главным образом, специалистам в области резиновых технических изделий, а также студентам, аспирантам и преподавателям кафедр «Химия и технология переработки эластомеров» и «Химия и технология переработки полимеров»

Ключевые слова: каучуки, резиновые смеси, вулканизаты.

В настоящее время резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков широко применяются для изготовления маслобензостойких резиновых технических изделий [1, 2]. Во многих известных рецептурах резин на основе

бутадиен-нитрильных каучуков применяются вулканизирующие группы, содержащие серу.

Манжеты для стиральных машин из резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков с серной вулканизирующей группой имели неудовлетворительную работоспособность. Было установлено, что манжеты для стиральных машин изнашивались. Изнашиваемость манжет приводила к нарушению герметичности и вытеканию моющего раствора. Для уменьшения изнашиваемости манжет было целесообразно применение резин с малыми значениями остаточной деформации сжатия.

Поэтому в данной работе исследовались резины с использованием перекисной вулканизирующей группы с добавлением гексола ЗВИ. Гексол ЗВИ применяли для расширения набора поперечных связей в вулканизате.

В первой серии опытов исследовали резину с использованием органической перекиси пероксимона F 40 с добавлением гексола ЗВИ в сравнении с известной резиной ИРП-1226-Н, содержащей в качестве вулканизирующей группы серу с ускорителями. Вулканизацию резиновых смесей проводили при температуре 170°C в течение 12 минут. Рецептура, исследуемых резин и их основные показатели приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что вулканизаты резиновой смеси, содержащие пероксимона F 40, имеют меньшее значение остаточной деформации сжатия. Очевидно, это связано с тем, что перекисные вулканизаты имеют прочные углерод - углеродные связи. Равновесная степень набухания резины ИРП-1226-Н меньше, чем у перекисных вулканизатов, очевидно это связано с меньшим количеством введенного технического углерода. Остальные характеристики исследованных резин находились на одном уровне, в том числе и прочность крепления резины к стали.

Таблица 1

**Рецептура и основные показатели резин
с разной вулканизирующей системой**

Ингредиенты	Наименование смеси	
	Резиновая смесь ИРП 1226-Н	Резиновая смесь с пероксимоном F 40
Каучук СКН-26АСМ	75	25,0
Каучук СКН-40АСМ	25	75,0
Технический углерод N 220	25	20,0
Технический углерод N 550	25	20,0
Технический углерод П-803	20	20,0
Сера	3	-
Альтакс	1	-
Нафтам 2	2	-
Канифоль ЭМ-0	2	-
Масло ПМ-6	4	-
Гексол ЗВИ	-	0,5
Белила цинковые	4	5,0
Олигоэфиракрилат МГФ-9	-	3,0
Пероксимон F 40	-	2,5
Полиэтиленгликоль ПЭГ-115	-	1,0
Итого:	186	172
Показатели		
Напряжение при удлинении 100%, МПа	13,0	6,4
Напряжение при удлинении 300%, МПа	-	-
Условная прочность при растяжении, МПа	24,6	21,4
Относительное удлинение при разрыве, %	210	220
Остаточное удлинение, %	9	9
Остаточная деформация сжатия, %	77	53
Равновесная степень набухания резины в бензине, %	77	153
Прочность крепления резины к металлу		
Отслаивание, среднее значение, Н/м	$18,9 \cdot 10^3$	$20,3 \cdot 10^3$
Отслаивание, максимальное значение, Н/м	$19,7 \cdot 10^3$	$21,1 \cdot 10^3$
Сдвиг, среднее значение, Н/м ²	$5,7 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^5$
Сдвиг, максимальное значение, Н/м ²	$6,3 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^5$

Применение резин с перекисной вулканизирующей группой для манжет стиральных машин позволило значительно снизить их изнашиваемость.

Во второй серии опытов исследовали резины на основе СКН-40АСМ и комбинации СКН-26АСМ:СКН-40АСМ – 1:3 с использованием перекисной системой вулканизации с разным содержанием пероксимоном F 40. Вулканизацию

резиновых смесей проводили при температуре 170°C в течение 12 минут. Рецептuru, исследуемых резин и их основные показатели приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что увеличение содержания пероксимоноа F 40 приводило к существенному уменьшению остаточной деформации сжатия, увеличению стойкости к бензину, уменьшению относительного удлинения при разрыве, остаточного удлинения.

Резиновые смеси на основе комбинации каучуков СКН-40АСМ и СКН-26АСМ в соотношении 3:1 по сравнению с резиновыми смесями на основе индивидуального каучука СКН-40АСМ имели меньшие значения остаточной деформации сжатия.

В третьей серии опытов исследовали резины на основе индивидуальных каучуков СКН-26АСМ, СКН-40АСМ и их комбинаций использованием перекисной системой вулканизации. Вулканизацию резиновых смесей проводили при температуре 170°C в течение 12 минут. Рецептuru, исследуемых резин и их основные показатели приведены в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что с увеличением содержания более полярного каучука СКН-40АСМ увеличивалась стойкость вулканизатов к набуханию в бензине, уменьшалось относительное удлинение. Резины на основе каучука СКН-26АСМ с меньшим межмолекулярным взаимодействием имели более высокое сопротивление раздиру, чем резины на основе каучука СКН-40АСМ. Увеличению значения эластичности по отскоку способствовало увеличение содержания каучука СКН-26АСМ с меньшим межмолекулярным взаимодействием.

Таблица 2

Рецептура и основные показатели резиновых смесей на основе комбинаций каучуков с различным содержанием пероксимоноа F 40

Наименование ингредиентов	Соотношение каучуков СКН-26АСМ : СКН-40АСМ	
	1:3	0:1
	Содержание пероксимоноа F 40, массовых частей на 100 массовых частей каучука	

Химические науки

	2,0	4,0	2,0	4,0
Каучук СКН-26АСМ	25,0	25,0	-	-
Каучук СКН-40АСМ	75,0	75,0	100,0	100,0
Технический углерод N 220	25,0	25,0	25,0	25,0
Технический углерод N 550	25,0	25,0	25,0	25,0
Гексол ЗВИ	0,5	0,5	0,5	0,5
Белила цинковые	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеарат цинка	3,0	3,0	3,0	3,0
Олигоэфиракрилат МГФ-9	4,0	4,0	4,0	4,0
Пероксимон F 40	2,0	4,0	2,0	4,0
Полиэтиленгликоль ПЭГ-115	1,0	1,0	1,0	1,0
Итого:	165,5	167,5	165,5	167,5
Показатели				
Напряжение при удлинении 100%, МПа	3,9	8,1	3,4	5,4
Напряжение при удлинении 300%, МПа	21,1	-	18,7	-
Условная прочность при растяжении, МПа	26,7	24,2	25,3	22,0
Относительное удлинение при разрыве, %	370	180	260	290
Остаточное удлинение, %	15	6	13	6
Остаточная деформация сжатия, %	64	49	70	53
Равновесная степень набухания резины в бензине, %	12	4	3	3

Таблица 3

Рецептура и основные свойства резин на основе комбинаций каучуков

Ингредиенты	Соотношение каучуков СКН-40АСМ : СКН-26АС				
	0 : 1	1 : 3	1 : 1	3 : 1	1 : 0
Каучук СКН-26АСМ	100,0	75,0	50,0	25,0	-
Каучук СКН-40АСМ	-	25,0	50,0	75,0	100,0
Технический углерод N220	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Технический углерод N550	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Гексол ЗВИ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Белила цинковые	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеарат цинка	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Олигоэфироакрилат МГФ-9	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Пероксимон F 40	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Полиэтиленгликоль ПЭГ-115	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Итого:	186	186	186	186	186
Показатели					
Напряжение при удлинении 100%, МПа	10,0	12,3	12,9	12,0	12,0
Напряжение при удлинении 300%, МПа	-	-	-	-	-
Условная прочность при растяжении, МПа	22,8	20,6	19,7	19,8	17,8
Относительное удлинение при разрыве, %	190	140	140	140	130
Остаточное удлинение, %	4	4	2	6	6
Соппротивление раздиру, кН/м	18	17	12	12	9

Химические науки

Остаточная деформация сжатия, %	56	50	54	54	60
Равновесная степень набухания резины в бензине, %	82	69	60	42	36
Равновесная степень набухания резины в хлороформе, %	316	294	281	267	255
M_{\min} , усл. ед	42	51	51	49	46
Δt , мин	-	22	20,5	11	-
τ_5 , мин	23,5	17,5	15	16	14,5
τ_{35} , мин	-	39,5	35,5	27	-
Вязкость по Муни, ед.	78	77	77	78	78
Твердость по Шору А, ед.	78	77	77	77	78
Эластичность по отскоку, %	25	23	22	19	20

Из таблицы 3 видно, что твердость и вязкость не изменились при изменении соотношения каучуков СКН-40АСМ и СКН-26АСМ. При увеличении содержания каучука с более высоким межмолекулярным взаимодействием СКН-40АСМ уменьшалась стойкость к подвулканизации τ_5 . Резины на основе комбинации каучуков имели меньшие значения остаточной деформации сжатия, чем резины на основе индивидуальных каучуков. По комплексу характеристик преимуществом обладала резина на основе комбинации каучуков СКН-40АСМ и СКН-26АСМ в соотношении 3:1.

Таким образом, с целью получения резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков с перекисной вулканизирующей группой с малой остаточной деформацией сжатия и стойких к набуханию было выбрано соотношение каучуков. Показано, что лучший комплекс характеристик имеет резина на основе комбинации бутадиен-нитрильных каучуков СКН-40АСМ и СКН-26АСМ в соотношении 3:1.

Список литературы

1. Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Климов Н. С. Общая технология резины. М. : Химия, 1968. 560 с.
2. Мамедов Ш. М., Ядреев Ф. И., Ривин Э. М. Бутадиен-нитрильные каучуки и резины на их основе : тематич. обзор. Баку, 1991. 204 с.

ШИЛОВ Иван Борисович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: ishi124@yandex.ru

ВЕСНИН Роман Леонидович – кандидат технических наук, заведующий кафедры химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: vesninroman@mail.ru

ШИРОКОВА Евгения Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: clevergirl@mail.ru

КОЗУЛИН Денис Анатольевич – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: kozulin@vyatsu.ru