

УДК 678.762.2-134

П.И.Исмайлова

*Институт Радиационных Проблем Министерство Науки
и Образования Азербайджана
parvin.i.ismayilova@gmail.com*

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ПЛАСТИФИКАТОРА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Ключевые слова: *бутадиен-нитрильный каучук, вязкость, клей, вулканизация, пластификатор, шивания, радиация, золь-гель*

Изучено совместное влияние полимерного пластификатора полиэтиленполиамино-тиокарбамида (ПЭПАТК 10 мас.ч.) с бутадиен-нитрильным каучуком (БНК, СКН-40) на пласто-эластические и физико-механические свойства наполненных и ненаполненных, термических и радиационных вулканизатов. При совместном использовании БНК и ПЭПАТК после механической пластикации вязкость композиции незначительно повышается. Показано, что после смещения пластификатора ПЭПАТК с БНК в течение 5-7 мин наблюдается снижение пластичности и жесткости эластомерных смесей. Полезную информацию о параметре пространственной сетки дает метод золь-гель анализа. По содержанию геля фракции радиационно-химических вулканизатов показано, что максимальное содержание геля в бинарных системах БНК-ПЭПАТК + масло 10W40 свидетельствует о том, что исследованный полимерный пластификатор принимает участие в процессе структурирования каучука. Установлено скорость структурирования бинарных смесей с участием пластификатора. Воздействие температуры и облучения пластификатора может рассматриваться как следствие образования поперечных С-С связей, при термической диссоциации пластификатора (ПЭПАТК-масло10W40), способных взаимодействовать с бутадиен-нитрильным каучуком (БНК). Введение наполнителя (технический углерод) приводит к усилению физико-механических свойств термических и радиационных вулканизатов, повышается вязкость и снижается пластичность и жесткость.

P.İ.İsmayılova

POLİMER PLASTİFİKATORUN BUTADİEN NİTRİL KAUÇUKUN TEXNOLOJİ XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

Açar sözlər: *butadien nitril kauçuku, özlülük, yapışdırıcı, vulkanlaşma, plastifikator, tikilmə, radiasiya, zol-gel*

Polietilenpoliaminotiokarbamidin (PEPATK 10 küt.h.) butadien nitril kauçuku (BNK, SKN-40) ilə doldurulmuş, doldurulmamış termiki və radiasiya vulkanizatlarının plastoelastik və fiziki-mexaniki xassələrinə birgə təsiri öyrənilmişdir. BNK və PEPATK-nın birgə istifadəsi ilə mexaniki plastikasiyadan sonra kompozisiyanın özlülüyü bir qədər artır. Göstərilmişdir ki, PEPATK plastifikatorunun BNK ilə 5-7 dəqiqə qarışdırmadan sonra elastomer qarışıqlarının plastiklik və sərtliyində azalma müşahidə olunur. Fəza torunun parametri haqqında faydalı məlumatlar zol-gel analiz üsulu ilə araşdırılmışdır. Radiasiya-kimyəvi vulkanizatların gel fraksiyasının tərkibinə əsasən göstərilmişdir ki, BNK-PEPATK + 10W40 binar sistemlərində gəlin maksimal miqdarı tədqiq olunan polimer plastifikatorun kauçukun quruluş çevrilmələri prosesində iştirak etdiyini göstərir. Plastifikatorun iştirakı ilə binar qarışıqların quruluş çevrilmələrinin sürəti müəyyən edilmişdir. Plastifikatorun temperaturun və şüalanmasının təsiri plastifikatorun (PEPATK-yağ 10W40) termiki dissosiasiyası zamanı butadien nitril kauçuku (BNK) ilə qarşılıqlı əlaqədə ola bilən cərgəli C-C əlaqələrin əmələ gəlməsinin nəticəsi hesab edilə bilər. Doldurucunun (texniki karbonun) tətbiqi termiki və radiasiya vulkanizatlarda özlülüyn artması, plastikliyin və sərtliyin azalması müşahidə olunur.

P.I.Ismayilova

INFLUENCE OF A POLYMER PLASTICIZER ON THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF NITRILE BUTADIENE RUBBER

Keywords: *nitrile rubber, viscosity, adhesive, vulcanization, plasticizer, crosslinking, radiation, sol-gel*

The joint effect of the polymer plasticizer polyethylenepolyaminothiocarbamide (PEPATK 10 parts by weight) with nitrile butadiene rubber (NBR, SKN-40) on the plastoelastic and physico-mechanical properties of filled and unfilled thermal and radiation vulcanizates was studied. With the combined use of BNR and PEPATC, after mechanical plasticization, the viscosity of the composition slightly increases. It is shown that after displacement of the PEPATC plasticizer with NBR for 5–7 min, a decrease in the plasticity and rigidity of elastomer mixtures is observed. Useful information about the spatial grid parameter is provided by the sol-gel analysis method. According to the content of the gel fraction of radiation-chemical vulcanizates, it was shown that the maximum gel content in the binary systems NBR-PEPATK + 10W40 oil indicates that the studied polymer plasticizer takes part in the rubber structuring process. The rate of structuring of binary mixtures with the participation of a plasticizer has been established. The effect of temperature and irradiation of the plasticizer can be considered as a consequence of the formation of cross-C-C bonds, during thermal dissociation of the plasticizer (PEPATK-oil 10W40), capable of interacting with nitrile butadiene rubber (NBR). The introduction of a filler (technical carbon) leads to an increase in thermal and radiation vulcanizates, an increase in viscosity and a decrease in ductility and rigidity.

Введение

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) обладающие отличной устойчивостью к маслам, топливам и растворителям используются для изготовления изделий, контактирующей с этими веществами – шлангов, диафрагмы, уплотнителей, герметиков, конвейерных лент [1; 2].

Вязкость, клейкость, теплостойкость и экструзивные свойства эластомера на основе БНК регулируется с помощью пластификаторов. В настоящее время в качестве пластификаторов широко используется фталаты [3].

Так, в эластомерах на основе БНК часто применяют продукты переработки нефти или отходов различных химических производств. Такие материалы зачастую токсичны, что затрудняет их применение. В связи с этим, а также с ростом объема производства расширена сырьевая база эластомерной промышленности [4].

В настоящее время увеличивается ассортимент каучуков и основных низкомолекулярных соединений для создания эластомерных смесей со свойствами, отвечающими требованиям потребителей. Поэтому весьма перспективным является использование в эластомерных смесях новые химические полифункциональные пластификаторы, которые могут облегчить переработку эластомерных смесей и позволяют получать эластомеры с улучшенными реологическими и физико – механическими свойствами [5].

Весьма перспективной заменой фталатов и рубракса является пластификатор - смесь полиэтилен полиаминотиокарбамида (ПЭПАТК) с маслом, представляющий собой жидкий продукт, который обладает очень низкой летучестью [6].

Одной из основных проблем при замене фталатов и рубракса является его неучастие в процессе вулканизации, так как они не вступают в химическую реакцию с полимером. Учитывая, что пластификатор ПЭПАТК способствует более высокой скорости гелеобразования по сравнению с традиционными пластификаторами, при его использовании может быть увеличена производительность процесса вулканизации.

Таким образом, повышается эффективность и снижается производственные затраты. Прекрасная устойчивость к омылению этого пластификатора, в дальнейшем способствует обеспечению высокой устойчивости конечного продукта к погодным условиям. Пластификатор ПЭПАТК + масло хорошо совместим с БНК и быстро смешивается с эластомером. Благодаря этому комплексу свойств он становится отличной заменой известных.

В данной работе изучены технологические, вулканизационные и физико-механические свойства эластомерных смесей и вулканизатов на

основе БНК содержащих пластификатор смеси ПЭПАТК+масло 10W40.

Методы и объект исследования

В качестве объекта исследования использован бутадиен-нитрильный каучук марки СКН-40 (содержание акрилонитрила 40%). Средневесовая молекулярная масса БНК составляла 222 тыс.

Пластификатор вводили в количестве 10 мас.ч (оптимальное количество) на 100 мас.ч. каучука в эластомерную смесь состава: БНК (СКН-40)-(100 мас.ч), наполнитель-техуглерод П324 (30 мас.ч).

Полученный пластификатор представляет собой смесь ПЭПАТК с смазочной маслом марки 10W40. Пластикацию смесей проводили на лабораторных вальцах с фрикцией 1:1,5 при 30-40°C в течение 10 мин. и вулканизовали образцы при температуре 150±2°C в электропрессе. Радиационную вулканизацию проводили на γ -источнике Co^{60} . Мощность источника излучения [7] в период исследования составляло 1,42 Гр/с. Доза облучения составляла 200кГр.

Для эластомерных смесей, содержащих 10 мас.ч пластификатора, изучали вязкость по Муни, жесткость, пластичность, а для термических и радиационных вулканизатов твердость по Шору А, условную прочность при растяжении, относительное удлинение условного напряжения при удлинении и теплостойкость.

Все анализы и физико-механические свойства определяли по ГОСТ - 269-66.

Результаты и их обсуждение

Основные показатели пластификатора были определены в соответствии с ГОСТ 8728-88 (табл.1 в сравнении с дибутилфталатом).

Таблица 1. Свойства смесей, содержащих ДБФ и новый пластификатор

Показатели	Дибутилфталат ДБФ	Новый пластификатор (ПЭПАТК+ 10W40)
Плотность при 20°C, кг/м ²	1045-1049	1033-1042
Содержание летучих, % (мас)	0,3	0,28
Температура вспышки, С	168	168
Температура кипения, С	340	334-362
Кислотное число, мг КОН/г	0,07	0,07

Известно [8], что важную роль в производственном процессе играет летучесть. Предпочтение отдается материалам с более низкой летучестью. Как видно из таблицы 1, для эластомера на основе БНК содержащего 20 мас.ч. ДБФ, летучесть значительно выше, чем для образца содержащего 10 мас.ч пластификатора ПЭПАТК – масло 10W40, что демонстрирует одно из преимуществ последнего. Такое различие объясняется низким давлением насыщенного пара пластификатора ПЭПАТК – масло 10W40. Результаты испытаний и их оценка после механической пластикации смесей с участием полимерного пластификатора (ПЭПАТК + масло 10W40) без наполнителя показаны в таблице 2.

Таблица 2. Влияние природы и типа пластификатора на свойства ненаполненных эластомерных смесей на основе БНК

Показатели	Без пластификаторов	ДБФ 10 мас.ч Контрольный	Новый пластификатор ПЭПАТК + масло 10W40 10 мас.ч
Вязкость по Муни, ус.ед.	20	35	43
Пластичность Р, ус.ед	1,5-1,7	0,45-0,48	0,30-0,32
Жесткость, гс	2700-2900	2300-2500	1800-2000
Эластичность, %	12	30	42-45

Как видно из табл. 2 пластификатор ПЭПАТК более эффективен чем пластификатор ДБФ. По результатам оценки минимальная вязкость по Муни можно отметить, что новый пластификатор характеризуется несколько большей вязкостью по сравнению дибутилфталатом (ДБФ), что вероятно может быть связано с некоторым увеличением молекулярной массы разработанного пластификатора. В то же время необходимо отметить меньшее время начало смещения эластомерных смесей при добавлении нового пластификатора по сравнению с ДБФ.

Лучшие технологические свойства эластомерных смесей наблюдается при содержании пластификаторов 10 мас.ч. в то же время, после смещения пластификатора БНК-ом при механической обработки в течение 5-7 мин наблюдается снижение пластичности. По-видимому, это явление связано с началом времени деструкции в образцах.

Увеличение времени механической пластикации эластомерных смесей приводит к существенным изменениям жесткости и остается в пределах 1800-2000 гс. Снижение жесткости по-видимому связано с хорошим диспергированием нового пластификатора под действием сдвига деформации.

Повышение эластических свойств ненаполненных смесей при дозировке 10 мас.ч. нового пластификатора наблюдается при внутри структурной пластификации полимеров и, следовательно, может быть объяснено механизмом пластифицирующего действия [9].

Таким образом, полученные данные позволяют считать, что при механической пластикации бинарных смесей (БНК + ПЭПАТК + масло 10W40) пластификатор полностью диссоциируется в объеме эластомера при смещении.

Метод золь-гель анализа позволяет определить параметры пространственной сетки по содержанию гель фракции (нерастворимая часть) вулканизатов воздействием температуры и излучений.

Как следовало ожидать, содержание геля заметно возрастает с увеличением времени прогрева и дозы облучения.

Максимальное содержание геля в смесях БНК + ПЭПАТК + масло 10W40 свидетельствует о том, что исследуемый пластификатор принимает в процессе структурирования. Измерения показали, что с увеличением концентрации структурирующих систем в объеме эластомера и дозы облучения содержание нерастворимой части в термических и радиационных вулканизатах заметно возрастает (рис.1). Следует отметить, что начальному гелеобразованию (10 кГр) соответствует появление одного поперечного звена на каждую среднечисленную молекулу эластомера.

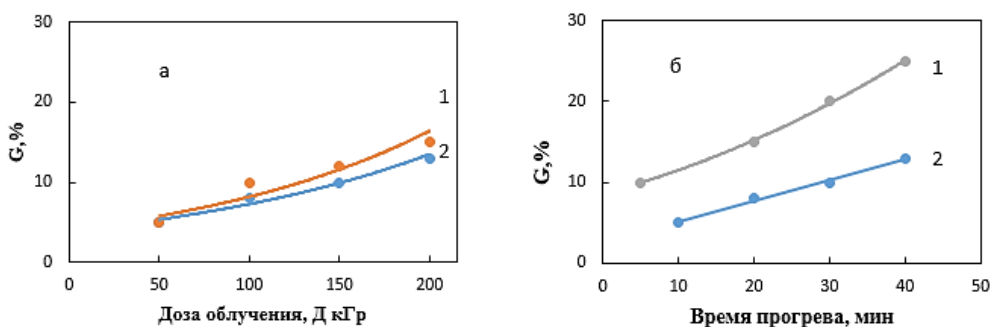


Рис.1. Кинетика гелеобразования эластомерных бинарных смесей после продолжительности вулканизации

а) 1. БНК + ПЭПАТК + масло 10W40 (облученный)

2. БНК + ДБФ (контрольный)

б) 1. БНК + ПЭПАТК + масло 10W40 (термический)

2. БНК + ДБФ (контрольный)

Образование нерастворимых фракций при максимальных дозах и температуры (150°Сx40', 200 кГр) содержание геля при 10 мас.ч.

пластификатора ПЭПАТК в термических и радиационных вулканизатах составляет 30 и 20% соответственно.

Приведенные данные на рис.2 и рис.3 описывающие изменения число цепей сетки и сшитых молекул указывает на то, что структурирование происходит в макромолекуле БНК воздействием тепла и излучений происходит эффектно.

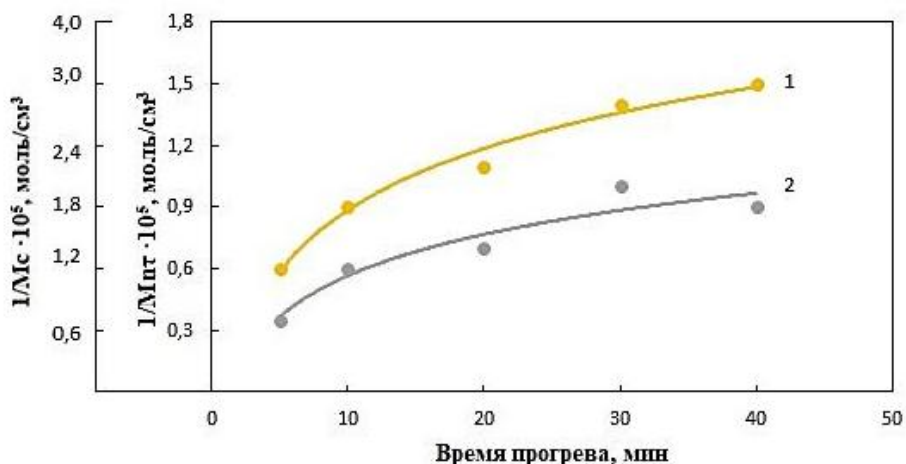


Рис.2. Зависимость число сшитых молекул и число цепей сетки каучуковой смеси БНК + ПЭПАТК + масло 10W40 от времени прогрева (150°Сx40')

1. Число сшитых молекул (термический)
2. Число цепей сетки (термический)

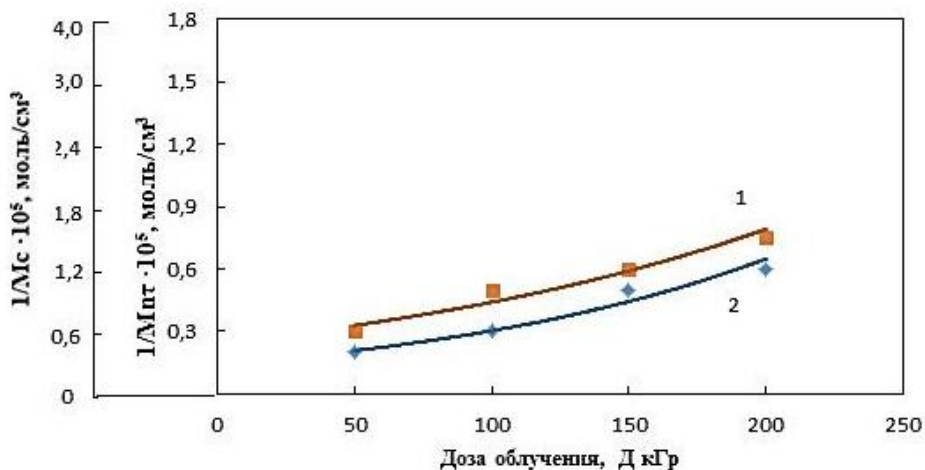


Рис.3. Зависимость число сшитых молекул и число цепей сетки каучуковой смеси БНК + ПЭПАТК + масло 10W40 от дозы облучений (0-400 кГр)

1. Число сшитых молекул (радиационный)
2. Число цепей сетки (радиационный)

Процесс структурирования может рассматриваться, как следствие образования поперечных С-С связей. При термической диссоциации полимерный пластификатор (ПЭПАТК) способен взаимодействовать с БНК, что является следствием процесса сшивания.

Густота вулканизационных сеток, полученных вулканизатов с участием пластификатора (ПЭПАТК) является следствием того, что применяемый пластификатор обладает структурирующим действием. В результате влияния активных полимерных групп происходит возникновение С-С связей между эластомерами.

Одним из эффективных путей улучшения свойств вулканизатов является введение технического углерода (наполнитель). При введении тонкодисперсных наполнителей в состав эластомера происходит усиление термических и радиационных вулканизатов. Существенно повышается вязкость по Муни, снижается пластичность и жесткость обоих вулканизатов в квазибинарных системах БНК + ПЭПАТК + ПЗ24 (наполнитель) (табл. 3).

Таблица 3. Влияние природы пластификаторов на пласто-эластические и физико-механические свойства наполненных смесей вулканизатов на основе БНК (СКН-40)

Показатели	ДБФ 10 мас.ч	Новый пластификатор ПЭПАТК + масло 10W40 10 мас.ч	
	Вид вулканизации		
	Контрольный	Термический 150°Сx40'	Радиационный Д=200кГр
Вязкость по Муни, ус.ед.	19	31	23
Пластичность Р, ус.ед	0,49	0,27	0,32
Жесткость, гс	1900-2100	1500-1800	1700-1900
Условная прочность при разрыве, МПа	8,5	11	7
Относительное удлинение,%	410	370	390
Остаточное удлинение,%	-	3	-
Коэффициент теплового старения по прочности при 100°С, МПа	0,47	0,64	0,53
Твердость по Шору А, ус.ед	28	36	32
Эластичность по отскоку, %	31	40	35

Результаты исследования, проведенные по определению физико-механических свойств, наполненных вулканизатов на основе БНК, приведены на табл.3.

Установлено, что в вулканизатах, содержащие пластификатор ПЭПАТК + масло 10W40 по сравнению с дибутилфталатом (ДБФ) при всех использованных способах вулканизации, повышается коэффициент теплового старения при 100°C по прочности (табл. 3).

Наблюдается увеличение прочности наполненных термических вулканизатов и составляет 11 МПа, однако это наблюдение не встречается у радиационных вулканизатов. Увеличивает твердость и эластичность обоих вулканизатов на 10-15%.

Таким образом, полученные данные свидетельствует о том, что рекомендуемый и изученный пластификатор ПЭПАТК + масло 10W40 является альтернативой ДБФ для использования в смесях на основе БНК.

Заключение

Изучено влияние содержания пластификатора (10 мас.ч) в сочетании 30 мас.ч наполнителя (ТУ) на пласто-эластические и физико-механические свойств композиции. Показано, что содержание пластификаторов в изученном интервале концентрация оказывает влияние на вязкость исследуемых композиций. Использование пластификатора ПЭПАТК повышает вязкость по Муни по сравнению с базовой композиции. Снижение пластичности и жесткости ненаполненных и бинарных смесей БНК - ПЭПАТК - масло 10W40 связано с высокой диффузии в эластичных средах в конечном счете, приводит улучшение эластичности.

Результаты физико-механических и пласто-эластических испытаний показало, что применение радиационно химической технологии в процессе структурирования БНК с участием пластификатора оказывает структурирование БНК. В результате появления в макромолекуле С-С связей приводит к увеличению гель фракции и число поперечных связей.

У наполненных вулканизатах наблюдается увеличение вязкости по Муни. Изменение вязкости и параметр пространственной сетки вулканизатов оказывает удовлетворительные изменения в пласто-эластических и физико-механических свойствах вулканизатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мамедов Ш.М.* Основы технологии синтеза, переработки и вулканизация БНК, Lap Lambert. Academic Publishing Германия 2015, 355 p.

2. Мамедов Ш.М., Ядреев Ф.И. Бутадиен нитрильного каучук и резины на их основе, Ваку, Elm 2015, 280 с.
3. Nagorka, R., Birmili, W., Schulze, J. et al. Diverging trends of plasticizers (phthalates and non-phthalates) in indoor and freshwater environments—why?. Environ Sci Eur 34, 46 (2022). <https://doi.org/10.1186/s12302-022-00620-4>
4. Осовская И.И., Савина Е.В., Левич В.Е. Учебное пособие «Эластомеры», Санкт-Петербург, 2016, с.127.
5. Литвинова Н.А. Пластификаторы резиновых смесей М.ЦНИИТЕ нефтехим.1986, с.85
6. Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударин Л.А. Практикум по химии и физике полимеров, М., Химия, 2007, 380 с.
7. Мамедов Ш.М. Ядерное излучение и радиационно-химические процессы, Б. АГНА, 2018, 354 р.
8. El-Nemr, F.K. Effect of Different Curing Systems on the Mechanical and Physical-Chemical Properties of Acrylonitrile Butadiene Rubber Vulcanisates / F.K. El-Nemr // Materials and Design, –2011, Vol. 32, –p. 3361-3369.
9. Findik F. Investigation of mechanical and physical properties of several industrial rubbers / F.Findik, R.Yilmaz, T.Köksal // Material Design, – 2004. Vol.25(4), – p.269–276.

Redaksiyaya daxil olub 15.08.2022