

Влияние диспергаторов на старение и морозостойкость эластомерных композиций на основе бутадиеннитрильных каучуков

Раиса М. Долинская,	¹	raisa_dolinskaya@mail.ru
Николай Р. Прокопчук,	¹	tnsippm@belstu.by
Марина Е. Лейзеронек,	²	czl@aobrt.by
Юлия В. Коровина	²	technical@aobrt.by

¹ кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, УО «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова, 13а, г. Минск, 220006, Республика Беларусь

² ОАО «Беларусьрезинотехника», ул. Минская, 102, г. Бобруйск, 213829, Республика Беларусь

Реферат. Изучена возможность использования диспергаторов различной природы для производства резиновых технических изделий с расширенными температурными режимами эксплуатации. Исследовано влияние диспергаторов Dispergator FL и INT 159 на свойства резиновых смесей для получения изделий с высокой устойчивостью к тепловому старению или морозостойкостью. Исследование влияния модификаторов проводили для резиновых смесей на основе бутадиеннитрильных каучуков синтетических (БНКС)-18 и БНКС-28. Установлено, что при добавлении диспергатора Dispergator FL увеличивается показатель относительной деформации сжатия (ОДС) и соответственно термостабильность резин. Введение в состав эластомерной композиции диспергатора INT 159 практически не влияет на морозостойкость, а Dispergator FL ухудшает её (коэффициент морозостойкости снижается на 15,4–17,8%). Вероятно, это связано с тем, что при пониженных температурах в присутствии Dispergator FL происходит большее замедление релаксационных процессов и снижение энергии теплового движения звеньев макромолекул каучуков. Она становится недостаточной для преодоления межмолекулярного взаимодействия в модифицированной системе и совершения конформационных переходов макромолекул под действием внешней нагрузки. Механическая энергия в большей мере затрачивается не на изменение формы макромолекул, а на их механодеструкцию. Однако это повышает термостабильность, т. к. она тем выше, чем ниже молекулярная подвижность. Компоненты диспергатора INT 159, располагаясь по границам надмолекулярных образований эластомеров, повышают подвижность звеньев макромолекул каучуков и ослабляют химические связи в них, снижают термостойкость, но при этом диспергатор INT 159 практически не снижает морозостойкость, поэтому его целесообразно применять при получении морозостойких эластомерных композиций. При получении термостабильных эластомерных композиций необходимо использовать Dispergator FL, а морозостойких – диспергатор INT 159.

Ключевые слова: диспергатор, морозостойкость, термостабильность, резинотехнические изделия

Influence of dispersants on aging and frost elastomeric compositions based on butadiene acrylonitrile rubbers

Raisa M. Dolinskaya,	¹	raisa_dolinskaya@mail.ru
Nicholas R. Prokopchuk,	¹	tnsippm@belstu.by
Marina E. Leyzeronok,	²	czl@aobrt.by
Yulia V. Korovina	²	technical@aobrt.by

¹ department of technology of petrochemical synthesis and polymer materials processing, Belarusian state technological university, Sverdlova street, 13a, Minsk, 220006, Re-public of Belarus,

² OJSC "Belarusrezinotekhnika", Minskaya street, 102, Bobruisk, 213829, Mogilev region, Republic of Belarus

Summary. The possibility of use of dispersators of various nature for production of rubber technical products with expanded temperature conditions of operation is studied. It is investigated influences of dispersators of Dispergator FL and INT 159 on properties of rubber mixes for receiving products with high resistance to thermal aging or frost resistance. Research of influence of modifiers was conducted for rubber mixes on the basis of butadienenitrile rubbers synthetic (BNRS)-18 and BNRS-28. It's established that at addition of a dispersator of Dispergator FL the indicator of relative deformation of compression (RDC) and respectively heat stability of rubbers increases. Introduction to structure of elastomeric composition of a dispersator of INT 159 practically doesn't influence frost resistance, and Dispergator FL worsens her (the coefficient of frost resistance decreases by 15.4–17.8%). Possibly it is connected with the fact that at the lowered temperatures in the presence of Dispergator FL there is a bigger delay of relaxation processes and decrease in energy of the thermal movement of links of macromolecules of rubbers. It becomes insufficient for overcoming of intermolecular interaction in the modified system and commission of conformational transitions of macromolecules under the influence of external loading. Mechanical energy is to a large extent mentioned not on change of a form of macromolecules, and on their mechanodestruction. However, it increases heat stability since it that is higher, than molecular mobility is lower. INT 159 dispersator components, settling down on borders of supramolecular formations of elastomers, increase mobility of links of macromolecules of rubbers, weaken chemical bonds in them, reduce thermal stability, but at the same time INT 159 dispersator practically doesn't reduce frost resistance therefore it is expedient to apply it when receiving frost-resistant elastomeric composition. Thus, when receiving thermostable elastomeric compositions it is necessary to use Dispergator FL, and frost-resistant – INT 159 dispersator.

Keywords: dispersant, frost resistance, thermal stability, rubber technical products

Для цитирования

Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р., Лейзеронек М. Е., Коровина Ю. В. Влияние диспергаторов на старение и морозостойкость эластомерных композиций на основе бутадиеннитрильных каучуков // Вестник ВГУИТ. 2016. № 2. С 197–200. doi:10.20914/2310-1202-2016-2-197-200

For citation

Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R., Leyzeronok M. E., Korovina Y. V. Influence of dispersants on aging and frost elastomeric compositions based on butadiene acrylonitrile rubbers. *Vestnik VSUET* [Proceedings of VSUET]. 2016. no 2 pp. 197–200 (in Russ.). doi:10.20914/2310-1202-2016-2-197-200

Введение

Современное развитие техники потребовало создания и широкого применения эластомерных материалов, сочетающих многообразные и часто весьма противоречивые свойства. К числу таких свойств могут быть отнесены морозостойкость и термостабильность, необходимые для многих РТИ.

Поскольку ассортимент эластомеров, обладающих высокой устойчивостью к тепловому старению и отличными низкотемпературными свойствами, очень ограничен и они не всегда доступны, предпочтительнее использовать в композиции модификаторы [1–3]. Это позволяет, не прибегая к синтезу новых каучуков, создать целую гамму материалов с новым комплексом свойств и значительно расширить сырьевую базу промышленности по производству РТИ.

Температурные пределы практического использования резин во многом определяются их стойкостью к различным видам старения, а также морозостойкостью. Поэтому важной задачей является расширение температурных режимов эксплуатации резиновых технических изделий за счёт повышения термостабильности эластомерных материалов путём применения модификаторов различной природы.

Цель исследования – изучение влияния диспергаторов на свойства резиновых смесей для получения изделий с высокой устойчивостью к тепловому старению или морозостойкостью.

1.1 Материалы и методы

В работе исследовались диспергаторы: Dispergator FL, INT 159 [2–3].

Dispergator FL – гранулированная технологическая добавка на основе комбинации металлического мыла, спиртов и жирных кислот. Известно [4–5], что при добавлении Dispergator FL существенно улучшается текучесть резиновой смеси при переработке её в изделия методами экструдирования, каландрования, трансферного прессования или литья под давлением. Также Dispergator FL играет роль внутренней и внешней смазки, положительно влияя на извлекаемость формованных деталей из формы.

INT 159 представляет собой гранулы кремового цвета, полученные на основе низкомолекулярного полимера, пропитанного первичными алифатическими аминами. Эта добавка способствует улучшению диспергирования наполнителей и улучшению текучести смесей [2–3].

В литературе нет сведений о влиянии этих модификаторов на морозо- и термостабильность. Однако наличие в составе модифицирующих добавок Dispergator FL, INT 159 активных функциональных групп даёт основание предположить, что они могут оказывать влияние на структурную упорядоченность эластомера и тем самым привести к расширению температурных режимов эксплуатации изделий.

Исследование влияния модификаторов проводили для резиновых смесей на основе БНКС-18АМН и БНКС-28АМН – сополимеров бутадиена и нитрила акриловой кислоты 18 и 28% соответственно.

Опытные образцы эластомерных композиций изготавливали на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при постоянном охлаждении валков; вулканизацию проводили в гидравлическом прессе при температуре 143 ± 3 °С. Определение стойкости резин к старению при статической деформации сжатия проводили в соответствии с ГОСТ 9.029-74. Определение коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при температуре минус 20 °С и минус 45 °С – в соответствии с ГОСТ 13808-79.

1.2 Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены показатели относительной остаточной деформации сжатия (ОДС).

Как видно из таблицы 1, введение диспергатора INT 159 приводит к уменьшению показателя ОДС, а использование диспергатора Dispergator FL – увеличивает этот показатель. Чем менее подвижны участки цепей каучуков между узлами вулканизационной сетки, тем выше ОДС и термостабильность резин. Это можно объяснить взаимодействием полярных функциональных групп каучуков и диспергатора Dispergator FL. Компоненты диспергатора INT 159, располагаясь по границам надмолекулярных образований эластомеров, повышают подвижность звеньев макромолекул каучуков и ослабляют химические связи в них, снижают термостойкость.

Морозостойкость образцов вулканизатов полученных на основе БНКС-18АМН испытывали при температуре минус 45 °С, а образцы на основе БНКС-28АМН – при минус 20 °С, т. к. с увеличением связанного акриланитрила уменьшается морозостойкость резиновых смесей. Влияние диспергаторов на морозостойкость резин представлено в таблице 2.

Показатели относительной остаточной деформации сжатия

Table 1

Indicators of relative residual deformation of compression

Наименование добавки Name of an additive	Относительная остаточная деформация сжатия при температуре 100 °С в течение 24 часов, % Relative residual deformation of compression at a temperature of 100 °C within 24 hours, %
резиновая смесь на основе каучука БНКС-18АМН rubber mix on the basis of BNKS-18AMN rubber	
без добавки without additive	37,4
Dispergator FL	38,6
INT 159	35,8
резиновая смесь на основе каучука БНКС-28АМН rubber mix on the basis of BNKS-28AMN rubber	
без добавки without additive	35,1
Dispergator FL	36,4
INT 159	33,0

Таблица 2

Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия

Table 2.

Frost resistance coefficient on elastic restoration after compression

Наименование добавки Name of an additive	Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению Frost resistance coefficient on elastic restoration
резиновая смесь на основе каучука БНКС-18АМН, при температуре минус 45 °С rubber mix on the basis of BNKS-18AMN rubber, at a temperature minus 45 °C	
без добавки without additive	0,45
Dispergator FL	0,37
INT 159	0,40
резиновая смесь на основе каучука БНКС-28АМН, при температуре минус 20 °С rubber mix on the basis of BNKS-28AMN rubber, at a temperature minus 20 °C	
без добавки without additive	0,52
Dispergator FL	0,44
INT 159	0,50

По данным таблицы 2, можно сделать вывод, что введение в состав эластомерной композиции диспергатора INT 159 практически не влияет на морозостойкость, а Dispergator FL ухудшает морозостойкость (коэффициент морозостойкости снижается на 15,4–17,8%). Вероятно, это связано с тем, что при пониженных температурах в присутствии Dispergator FL происходит большее замедление релаксационных процессов и снижение энергии теплового движения звеньев макромолекул каучуков.

Она становится недостаточной для преодоления межмолекулярного взаимодействия в модифицированной системе и совершения конформационных переходов макромолекул

под действием внешней нагрузки. Механическая энергия в большей мере затрачивается не на изменение формы макромолекул, а на их механодеструкцию. Однако это повышает термостабильность, т. к. она тем выше, чем ниже молекулярная подвижность. Диспергатор INT 159 мало снижает морозостойкость, поэтому его целесообразно применять при получении морозостойких эластомерных композиций.

Заключение

При получении термостабильных эластомерных композиций необходимо использовать Dispergator FL, а морозостойких – диспергатор INT 159.

ЛИТЕРАТУРА

1 Theory and application of process additives. Schill+Seilacher “Structo” AG. URL: www.struktol.de (дата обращения 17.03.2016).

2 Lower E.S Oleochemical in the processing of rubber and other elastomers. Part I // Pigment and resin technology 1991.V. 20. № 5. P. 10–14.

3 Lower E.S Oleochemical in the processing of rubber and other elastomers. Part II // Pigment and resin technology. 1991.V. 20. № 6. P. 4–8.

4 Yang R.C., Li K., Zhu J.P., Zhu T.K. et al. Research on the Mechanical Properties and Micro-Morphology of the Cement Stabilized Gravel with Rubber Particles // Applied Mechanics and Technology. 2013. № 6. P. 47–63.

5 Zhu J., Zhu T., Dong Z., Wu D. Effect of rubber particles on cement stabilized gravel system // Journal of Wuhan University of Technology. 2014. №3. P.92–98.

REFERENCES

1 Theory and application of process additives. The official company website Schill+Seilacher "Structol" AG. Available at: www.struktol.de (accessed 17.03.2016).

2 Lower E.S Oleochemical in the processing of rubber and other elastomers. Part I. Pigment and resin technology, 1991, vol. 20, no. 5, pp. 10–14.

3 Lower E.S Oleochemical in the processing of rubber and other elastomers. Part II. Pigment and resin technology, 1991, vol. 20, no. 6, pp.4–8.

4 Yang R.C., Li K., Zhu J.P., Zhu T.K. et al. Research on the Mechanical Properties and Micro-Morphology of the Cement Stabilized Gravel with Rubber Particles // Applied Mechanics and Technology, 2013, no. 6, pp. 47–63.

5 Zhu J., Zhu T., Dong Z., Wu D. Effect of rubber particles on cement stabilized gravel system // Journal of Wuhan University of Technology, 2014, no. 3, pp.92–98.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Раиса М. Долинская к. х. н., доцент, кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, УО «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова, 13а, г. Минск, 220006, Республика Беларусь, raisa_dolinskaya@mail.ru

Николай Р. Прокопчук д. х. н., профессор, кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, УО «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова, 13а, г. Минск, 220006, Республика Беларусь, tnsippm@belstu.by

Марина Е. Лейзеронек начальник центральной лаборатории, ОАО «Беларусьрезинотехника», ул. Минская, 102, г. Бобруйск, 213829, Республика Беларусь, czl@aobrt.by

Юлия В. Коровина к.т.н., заместитель начальника отдела новых видов продукции и перспективных технологий, ОАО «Беларусьрезинотехника», ул. Минская, 102, г. Бобруйск, 213829, Республика Беларусь, technical@aobrt.by

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Raisa M. Dolinskaya candidate of chemical sciences, associate professor, department of technology of petrochemical synthesis and polymer materials processing, Belarusian state technological university, Sverdlova str., 13a, Minsk, 220006, Republic of Belarus, raisa_dolinskaya@mail.ru

Nicholas R. Prokopchuk doctor of chemical sciences, professor, department of technology of petrochemical synthesis and polymer materials processing, Belarusian state technological university, Sverdlova str., 13a, Minsk, 220006, Republic of Belarus, tnsippm@belstu.by

Marina E. Leyzeronok head of the central laboratory, OJSC “Belarusrezinotechnica”, Minskaya str., 102, Bobruisk, 213829, Mogilev region, Republic of Belarus, czl@aobrt.by

Yulia V. Korovina candidate of technical sciences, deputy of the head of the department of new products and advanced technologies, OJSC “Belarusrezinotechnica”, Minskaya str., 102, Bobruisk, 213829, Mogilev region, Republic of Belarus, technical@aobrt.by

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Раиса М. Долинская Постановка задачи исследования, написание рукописи и несёт ответственность за плагиат

Николай Р. Прокопчук Консультация в ходе исследования, интерпретация данных, корректировка рукописи до подачи в редакцию

Марина Е. Лейзеронек Проведение эксперимента, интерпретация данных

Юлия В. Коровина Проведение эксперимента и организация производственных испытаний

CONTRIBUTION

Raisa M. Dolinskaya Proposed a scheme of the experiment, wrote the manuscript and is responsible for plagiarism

Nicholas R. Prokopchuk Consultation during the study, data interpretation, correct it before filing in editing

Marina E. Leyzeronok conducted an experiment, data interpretation

Yulia V. Korovina conducted an experiment, organized production trials

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

ПОСТУПИЛА 03.03.2016

RECEIVED 3.3.2016

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 31.03.2016

ACCEPTED 3.31.2016