

Таблица 3. Свойства резиновых смесей и резин на основе СКЭПТ 60 2 гр. с ЭНБ для производства уплотнителей

Показатель	Резиновая смесь					
	1	2	3	4	5	6
<i>Резиновая смесь</i>						
Вязкость по Муни (ML 1+4, 100 °С), усл.ед.	43	40	40	39	32	26
Пластичность, усл.ед.	0,418	0,411	0,375	0,378	0,398	0,438
Эластическое восстановление, мм	0,82	0,53	0,71	0,8	0,72	0,92
<i>Реометрия, 155 °С</i>						
Крутящий момент, дН·м	1,1 13,9	1,2 13,7	1,2 12,7	0,9 12,8	0,7 12,6	0,7 10,7
Время начала вулканизации, мин	1,0	1,1	1,1	1,2	1,3	1,3
Время достижения 50 %-й степени вулканизации, мин	2,2	2,2	2,1	2,5	2,8	2,3
Оптимальное время вулканизации, мин	9,7	6,4	7,1	8,9	9,1	7,3
<i>Вулканизат</i>						
Условная прочность при растяжении, МПа	9,5	9,0	7,9	8,1	6,6	6,3
Относительное удлинение при разрыве, %	310	335	353	393	404	476
Твердость по Шору А, усл.ед.	70	72	69	68	63	62
Сопротивление раздиру, кН/м	36,2	31,4	31,6	25,2	23,4	22,2
Изменение* твердости по Шору А, усл.ед.	+10	+2	+5	+2	+5	+5
Изменение*, %	+4,5	–5,6	2,5	–14,8	–9	–17,4
	–42,3	–40,3	–40,5	–41,5	–40,6	–43,3

* После старения (воздух, 125 °С, 24 ч).

агентов, что препятствует образованию достаточно густой и прочной вулканизационной сетки и, как следствие, снижаются прочностные характеристики.

Поскольку введение ТШП в резиновые смеси оказывает пластифицирующее действие, для получения более жестких эластомерных композиций необходимо меньшее содержание пластификаторов по сравнению со смесями с техуглеродом [3].

Из-за наличия присущих шунгиту антиокислительных свойств можно было ожидать улучшения показателей вулканизатов после старения. Однако, как видно из полученных результатов, весь комплекс свойств после старения ухудшается. По-видимому, это также связано с формированием недостаточно прочной вулканизационной сетки при использовании шунгита.

Таким образом, показана возможность использования шунгита в производстве неформовых резинотехнических изделий. Присутствие в шунгите наноразмерных частиц фуллеренов улучшает технологические свойства (уменьшение вязкости по Муни) резиновых смесей, что приводит к снижению энергозатрат. Кроме того, меньшая стоимость шунгита по сравнению с традиционно используемым техническим углеродом позволяет снизить себестоимость резин.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2012 г.» Шифр «2009-075.2-00-08-003».

Библиографический список

1. Проичева А.Г., Морозов Ю.Л., Резниченко С.В., Валиа А.С. // Каучук и резина. 2007. №2. С. 22.
2. Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. // Там же. 2008. №4. С. 28.
3. Касперович А.В., Шашок Ж.С., Одегова И.И. // Тез. докл. XIV Межд. научно-практ. конф. «Резиновая промышленность, сырье, материалы, технологии» (Москва, 2008). С. 88.

Поступила в редакцию 26.10.2009.

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО ФТОРСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА

Рожков А.Г., Копылов В.М.**, Киреев В.В.*, Шрагин Д.И.***, Исаев Ю.В.***, Кукушкин С.Ю.***, Геворкян Л.Н.*** (*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва; **ФГУ Предприятие «Государственный научный центр РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва; ***ООО «Пента», Москва)*

В настоящее время композиции на основе жидких силоксановых каучуков (LSR) находят все большее применение благодаря возможности создания более эффективного и экономически выгодного производства по сравнению с обычными силиконовыми резинами [1]. Из-за инертности, химической и тер-

мической стабильности их вулканизатов LSR применяют при производстве изделий для ухода за детьми, в медицинской и пищевой промышленности, для различных автомобильных деталей, компонентов электронных проборов, а также для пропитки различных тканей (армированные РТИ, мембраны и т.п.) [1, 2].

Наиболее широкое применение нашли двухкомпонентные LSR-композиции, вулканизирующиеся по реакции гидросилилирования [3–8]. Основу таких композиций составляют полидиметилсилоксановые каучуки с невысокой молекулярной массой, имеющие на концах цепи или у атомов кремния в середине цепи ненасыщенные (обычно винильные) группы. Отверждение композиций осуществляется в результате взаимодействия функциональных групп молекул каучука с полифункциональными олигомерными метилгидридсилоксанами в присутствии катализатора.

Варьирование числа и расположения функциональных групп в молекуле каучука, его молекулярной массы, концентрации каучука в композиции, типа наполнителя, вулканизирующего агента и условий вулканизации позволяет в широких пределах изменять как время жизни композиции и способ ее переработки, так и физико-механические свойства получаемых материалов [5, 9, 10].

В последнее время все большее значение приобретает проблема создания LSR-композиций, устойчивых к действию различных органических масел и топлив. В качестве основы таких композиций наиболее перспективными являются жидкие фторсилоксановые каучуки, которые обладают маслостойкостью и сохраняют рабочие характеристики в условиях как низких, так и высоких температур [11–13]. Для снижения стоимости материалов, наряду с «чистыми» метил(γ -трифторпропил)силоксановыми каучуками могут быть использованы их смеси с диметилсилоксановыми каучуками или сополимеры, содержащие в своем составе как диметилсилоксано-, так и метил(γ -трифторпропил)силоксизвенья. Использование сополимеров предпочтительнее, так как композиции на основе смеси диметилсилоксанового и метил(γ -трифторпропил)силоксанового каучуков из-за их плохой совместимости обладают более низкими характеристиками [13].

Благодаря своей маслостойкости резины на основе фторсилоксановых каучуков используют в основном в виде уплотнений и прокладок для различных узлов и агрегатов. В качестве прокладочных материалов наряду с резиновыми уплотнениями широкое применение находят изделия из пробки, обладающие комплексом ценных физико-механических свойств — низким удельным весом, низкой теплопроводностью, хорошими звукоизоляционными и бактерицидными свойствами, стабильностью внутренней структуры [14, 15]. Однако пробка обладает рядом недостатков, ограничивающих ее использование в качестве прокладочного материала: пробковые материалы хорошо впитывают воду и другие растворители; изделия из чистой пробки обладают низкими прочностными характеристиками. Для преодоления

указанных недостатков применяют композиционные материалы из измельченной пробки и полимерного связующего. Например, разработан материал на основе измельченной пробки и уретанового каучука СКУ-8, в котором содержание пробки составляет от 80 до 90 % [16]. При этом его прочностные показатели значительно улучшены.

Использование фторсилоксановых каучуков в качестве связующего для композиций на основе пробки позволит значительно снизить стоимость изделий и получить легкий материал, обладающий маслостойкостью и по прочностным характеристикам превосходящий натуральную пробку.

Целью настоящей работы является разработка и исследование свойств материалов на основе сополимерного фторсилоксанового каучука, содержащего диметилсилокси- и метил(γ -трифторпропил)силоксизвенья (ФСК), и измельченной пробки.

На первом этапе исследовано влияние молекулярной массы и состава каучука на физико-механические свойства вулканизатов. Были использованы каучуки с концевыми винильными группами: диметилсилоксановый с вязкостью (здесь и далее при 25 °С) 5 Па·с (ДВК-5); каучуки ФСК с содержанием метил(γ -трифторпропил)силоксизвеньев 33 % (мол.) и вязкостью 27 Па·с (ФСК-27) и с содержанием метил(γ -трифторпропил)силоксизвеньев 50 % (мол.) с вязкостью 6 (ФСК-6), 35 (ФСК-35), 85 (ФСК-85) и 140 Па·с (ФСК-140), а также высокомолекулярный метил(γ -трифторпропил)силоксановый каучук, содержащий 0,3–0,5 % (мол.) винильных групп (ВМФСК)*. В качестве наполнителя использовали пирогенный диоксид кремния.

Композиции готовили на Z-образном резиносмесителе. В смесь каучука с наполнителем вводили платиновый катализатор (раствор комплекса Карстада в этиловом спирте с концентрацией 30 мг Pt/мл), ингибитор, сшивающий агент и тщательно перемешивали. Полученные композиции могут храниться при комнатной температуре не менее недели. Приготовленные смеси отверждали в течение 2 ч при 150 °С.

Прочность вулканизованных композиций при растяжении определяли на разрывной машине фирмы ZWICK по ГОСТ 270–75, твердость — по ГОСТ 263–75. Оценку устойчивости вулканизатов к действию трансформаторного масла ГК (ТУ 38.1011025-85) проводили при температуре 100 °С в течение 24 ч по ГОСТ 9.030–74.

Физико-механические свойства вулканизатов приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, прочность вулканизатов на основе жидких фторсилоксановых каучуков практически не зависит от вязкости исходного каучука и составляет $5,2 \pm 0,2$ МПа (ФСК-6–ФСК-140), что несколько ниже, чем прочность вулканизатов на основе высокомолекулярного каучука ВМФСК, но выше, чем прочность вулканизатов на основе чистого диметилсилоксанового каучука ДВК-5.

* Каучуки предоставлены компанией «Пента».

Таблица 1. Влияние содержания метил(γ -трифторпропил)силоксизвеньев на свойства композиций на основе изученных фторсилоксановых каучуков, вулканизованных по реакции гидросилилирования

Каучук	$C_{зв}$, % (мол.)	f_p , МПа	ε_p , %	H_A , усл.ед.	θ , %	θ , % (мас.)
ДВК-5	0	3,5	420	25	<10	49
ФСК-27	33	4,6	750	18	<10	11
ФСК-6	50	5,4	420	35	<10	5,5
ФСК-35	50	5,2	475	30	<10	5,3
ФСК-85	50	5,4	630	23	<10	5,8
ФСК-140	50	5,0	620	20	<10	5,2
ВМФСК	100	6,6	650	43	20	0,5
ВМФСК*	100	6,8	350	42	4	0,4

Примечание. $C_{зв}$ — содержание метил(γ -трифторпропил)силоксизвеньев; f_p — условная прочность при растяжении; ε_p — относительное удлинение при разрыве; θ — относительное остаточное удлинение после разрыва; θ — степень набухания (трансформаторное масло, 100 °С, 24 ч).

* Композиция вулканизована пероксидом.

С увеличением вязкости исходного каучука, содержащего 50 % (мол.) метил(γ -трифторпропил)силоксизвеньев, относительное удлинение при разрыве вулканизатов увеличивается. Относительное удлинение при разрыве вулканизатов на основе ФСК-6 составляет 420 %, а максимальное значение (630 %) этот показатель достигает при вязкости каучука ≥ 85 Па·с; при этом твердость по Шору А уменьшается (от 35 до 20 усл.ед.). Следует отметить, что пероксидная вулканизация композиции на основе ВМФСК, по-видимому, из-за образования менее регулярной вулканизационной сетки приводит к уменьшению относительного удлинения при разрыве (до 350 %) по сравнению с вулканизатом, полученным по реакции гидросилилирования, для которого этот показатель равен 650 %.

Степень набухания вулканизатов в трансформаторном масле ГК закономерно уменьшается с увеличением содержания метил(γ -трифторпропил)силоксизвеньев (рисунок). Видно, что набухание вулканизата на основе чистого диметилсилоксанового каучука в трансформаторном масле составляет 49 % (мас.). При введении 33 % (мол.) метил(γ -трифторпропил)силоксизвеньев степень набухания вулканизата снижается до 11 % (мас.). Для композиций на основе каучука ВМФСК, содержащего более 99 % (мол.) метил(γ -трифторпропил)силоксизвеньев, степень набухания вулканизата составляет всего 0,5 % (мас.). Следует отметить, что набухание композиций на основе каучуков, содержащих 50 % (мол.) метил(γ -трифторпропил)силоксизвеньев и обладающих различной вязкостью, практически одинаково и составляет $5,5 \pm 0,3$ % (мас.) (см. табл.1). Таким образом, показано, что степень набухания композиций с различной молекулярной массой зависит только от содержания метил(γ -трифторпропил)силоксизвеньев.

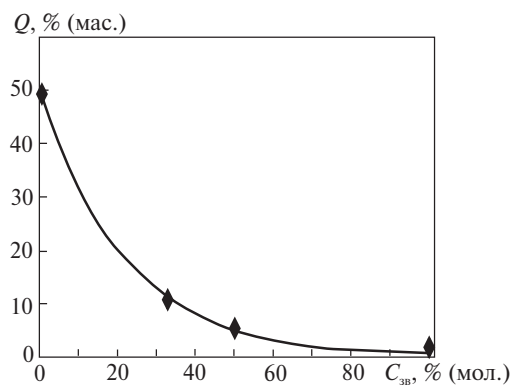
Затем были исследованы композиции, которые помимо пирогенного диоксида кремния содержали измельченную пробку (диаметр частиц < 2 мм).

Поскольку пробка как наполнитель не обладает усиливающим действием, сначала была приготовлена композиция на основе низковязкого ФСК,

содержащая в равных соотношениях измельченную пробку и пирогенный диоксид кремния. Однако полученный вулканизат обладал низкими физико-механическими свойствами. Для повышения прочностных свойств с сохранением технологичности при переработке были получены композиции на основе смеси 75 мас.ч. ФСК-6 и 25 мас.ч. ВМФСК.

Компоненты смешивали по приведенной выше методике. В полученную смесь вводили платиновый катализатор, ингибитор, сшивающий агент и тщательно перемешивали. Вулканизацию проводили в прессе при давлении 15 МПа (150 атм) и температуре 150 °С в течение 10 мин. После вулканизации наблюдалась значительное увеличение размеров готового изделия — по длине и ширине на 10 %, а по толщине на 25 %.

Физико-механические свойства вулканизованных композиций представлены в табл. 2. Из приведенных данных видно, что для композиций на основе смеси низкомолекулярного и высокомолекулярного каучуков при увеличении содержания пробки от 35 до 60 мас.ч. на 100 мас.ч. смеси каучуков прочность композиций практически не изменяется (~ 1,0 МПа). Увеличение прочности композиции до 1,7 МПа наблюдается лишь при использовании в качестве



Зависимость набухания вулканизатов в трансформаторном масле ГК (100 °С, 24 ч) от содержания метил(γ -трифторпропил)силоксизвеньев.

Таблица 2. Влияние содержания пробки на физико-механические свойства композиций на основе фторсилоксановых каучуков ВМФСК и ФСК-6

ВМФСК:ФСК-6 (мас.)	$C_{пр}$, мас.ч.	f_p , МПа	ε_p , %	θ , % (мас.)
25 : 75	35	1,0	40	3,2
25 : 75	45	1,2	40	3,2
25 : 75	60	1,0	40	2,8
100 : 0	60	1,7	40	4,0

Примечание. $C_{пр}$ – содержание пробки. См. также примечание к табл. 1.

ве основы 100 % высокомолекулярного каучука ВМФСК.

Исследование стойкости вулканизатов к действию трансформаторного масла ГК показало, что введение пробки не ухудшает маслостойкость материалов, полученных на основе низкомолекулярных каучуков ФСК. В то же время набухание композиций на основе высокомолекулярного каучука ВМФСК и измельченной пробки практически на порядок больше (до 4 % (мас.)) по сравнению с композициями на основе этого же каучука, но не содержащими пробки (см. табл.1). Более высокая степень набухания композиции с измельченной пробкой на основе ВМФСК по сравнению с ФСК, по-видимому, связана с плохим смачиванием поверхности пробки высокомолекулярным каучуком, а количество масла, поглощенного композицией, зависит от сорбирующей способности пробки.

На относительное удлинение при разрыве исследованных композиций не оказывает влияния ни содержание пробки, ни содержание ВМФСК.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

- Разработаны композиции на основе жидких фторсилоксановых каучуков, отверждаемые по реакции гидросилилирования.

- Установлено, что маслостойкость исследованных композиций улучшается с увеличением содержания метил(γ-трифторпропил)силоксизвеньев и при прочих равных условиях не зависит от молекулярной массы каучука.

- Несмотря на некоторое снижение прочности вулканизатов при введении молотой пробки их прочность выше, чем прочность материалов на основе чистой пробки, а маслостойкость вулканизатов при введении молотой пробки не изменяется.

Библиографический список

1. Найме М. http://www.newchemistry.ru/letter.php?nid=1749&cat_id=&sword=Литьевые
2. http://www.battenfeld.ru/html/4_lim.html (17 Int. Conf. & Exhibit, Austin Texas / MOLDING 2007).
3. Пат. 326093/93 Япония: МКИ С 08 К 3/36, С 08 L 27/12, С 08 L 83/08.
4. Пат. 117010/92 Япония: МКИ С 09 D 183/04, С 04 В 26/32, С 04 В 28/02, С 09 D 5/14.
5. Пат. 5597584. США: МКИ А 61К 9/14.

6. Пат. 101278089 Канада: МКИ D 06 M 15/643, С 08 L 83/04, D 06 M 15/647, D 06 N 3/12.
7. Пат. 0819736A1 Германии: МКИ С 08 L 83/04, С 08 К 5/14.
8. Пат. 2005029670 Япония: МКИ С 08 L 83/04.
9. Нанушьян С.Р., Алексеева Е.И., Полеес А.Б. Свойства и области применения кремнийорганических композиций ускоренной вулканизации, М.: НИИТЭХИМ, 1985. С. 15.
10. Пат. 0512193 Великобритания: МКИ С 08 К 3/34.
11. Romanowski R., Irish P.T., Olsen Ch.W.Jr., Tonge L.M. // Int. Silicone Conf. 2003. (Akron, Ohio, USA). http://www.dowcorning.com.cn/zh_CN/content/publishedlit/45-1237.pdf
12. Franssen O., Boßhammer St., Riley G., Toub M. // Rubbers, Fibres, Plastics. 2008. V.3. N1. P. 34.
13. Dow Corning Corporation. (<http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/45-1537-01.pdf>)
14. Компания Corkpad <http://www.corkpad.com.ua/about-probka.html>
15. Компания Форттехникс. <http://www.forttechnics.ru/product/packing/cork.htm>
16. Шильникова Н.В., Зенитова Л.А., Муратова Г.Я. // Электронный журн. «Исследовано в России». 2001. С. 823. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/075.pdf>

Поступила в редакцию 5.12.2008.

ВЛИЯНИЕ КОАГУЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ СОЛИ АММОНИЯ НА СВОЙСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА, РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ВУЛКАНИЗАТОВ

Никулин С.С.*, Карманова О.В.**, Пояркова Т.Н.***
(*Воронежская государственная лесотехническая академия, **Воронежская государственная технологическая академия, ***Воронежский государственный университет)

Каучуки, получаемые методом эмульсионной сополимеризации бутадиена с винилароматическими мономерами обладают комплексом положительных свойств. Производство эмульсионных каучуков включает в себя стадию выделения, где в качестве коагулирующих агентов применяют соли неорганических кислот и минеральные кислоты, обладающие достаточно высокой эффективностью и относительной дешевизной [1]. Однако выделение каучуков из латексов сопровождается сбросом в природные водоемы большого количества сточных вод, содержащих значительные количества солей минеральных и органических кислот, что приводит к загрязнению водоемов и возникновению экологических проблем.

В настоящее время продолжают активные исследования по совершенствованию процесса получения синтетических латексов и эмульсионных каучуков. При этом наибольшее внимание уделено разработкам новых эмульгирующих систем, обладающих невысокой биологической стойкостью и