

УДК 678.028.294

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА НА РЕОКИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ 1,3-ДИНИТРИЛОКСИД-2,4,6-ТРИЭТИЛБЕНЗОЛОМ

Стасюк В.В.

АО «ФНПЦ «Алтай»», Бийск, e-mail: ISVVI@yandex.ru

В работе исследовано влияние оксидов цинка, титана и железа на процесс отверждения связующих 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензолом. В качестве связующих использовались бутадиеновый каучук, пластифицированный нефтяным маслом, и бутадиен-нитрильный каучук, пластифицированный нитроэфиром. Для данных связующих влияние добавки на процесс отверждения характеризуется общей динамикой развития процесса с незначительными различиями по степени воздействия. Установлено проявление сильного ингибирующего действия нанодисперсного оксида титана  $TiO_2$  на процесс вулканизации вплоть до полной блокировки реакции. Дополнительно отмечается влияние окиси титана на процесс сшивания связующего, что приводит к неравномерной вулканизации и ухудшению механических характеристик смеси. Окись железа  $Fe_2O_3$ , с размером частиц до 200 мкм, не повлияла на реокинетику процесса, что позволило сделать вывод об инертности добавки при данной дисперсности. Применение нанодисперсного оксида цинка  $ZnO$  незначительно ускорило процесс сшивания вулканизата.

**Ключевые слова:** отверждение, относительная вязкость, живучесть, время гелеобразования, связующее

## INFLUENCE OF ZINC OXIDE, IRON OXIDE AND TITANIUM OXIDE ON RHEOKINETIC OF POLYMER BINDER SOLIDIFICATION WITH 1,3-DINITRILOXIDE-2,4,6-TRIETHYLBENZOL

Stasyuk V.V.

Federal Science-Production Centre «Altay», Biysk, e-mail: ISVVI@yandex.ru

The article is devoted to searching of influence some oxides on polymer binder vulcanization. For experiments were used two base blends, that include nitrile-butadiene rubber plastifying in nitro ester and butadiene rubber plastifying in transformer oil. For low temperature (30–50 C°) solidification was chosen vulcanizing agent 1,3-dinitriloxid-2,4,6-triethylbenzol. All measuring was done on Heplers viscosimeter for immersion method with glass ball on loaded metal rod. Results have a comparable effect for two polymer binders. Nanoscale titan oxide showed strong inhibition with total block of reaction with added 10% mass. matter or more. Vulcanization process slowed more than 2 times with 2,5% mass. filler, but because of chemical interaction mechanical property was worsened. Adding iron oxide, which had polydispersed distribution less 200 microns, not changed solidification process and characterized as an inert component. The uses 10% mass. of nanosized zinc oxide accelerate the crosslinking.

**Keywords:** vulcanization, viscosity, vitality, polymer binder, jelling time

В настоящее время для улучшения качества или получения необходимых свойств материалов на базе каучуков выделяются такие направления, как введение твердых наполнителей [4], низкомолекулярных каучуков [3] или применение радиационной вулканизации. Например, с целью повышения упругих и прочностных свойств силиконового каучука вводится наноразмерный порошок диоксида кремния тароксил [2]. Применение в качестве добавок оксидов металлов, в частности оксида титана, цинка, является перспективным направлением модификации полимерных композиций. Наполнители способны взаимодействовать как с каучуком, так и с отвердителем. Так происходит вулканизация полихлоропрена окислами металлов [7] за счет протекания реакции замещения без раскрытия двойных связей. Модификация кристаллических наполнителей путем нанесения инертной

полимерной пленки на поверхность, подробно рассмотренная в работе [1], является одним из способов блокирования нежелательных реакций. Однако применение данной технологии возможно лишь при наличии данных о взаимодействии компонентов в отверждающейся системе. В работе [6] показана возможность блокировки активности отвердителя 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензола (ТОН-2) нанодисперсным порошком алюминия  $AlEX_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$  и рядом других добавок, что убедительно показало необходимость проведения дальнейших исследований в данном направлении.

### Материалы и методы исследования

Объектами исследования выбраны бутадиеновый каучук, пластифицированный нефтяным маслом (СВ-1), и бутадиен-нитрильный каучук, пластифицированный нитроэфиром (СВ-2). В качестве наполнителей применялись нанопорошки оксида цинка и 80% анатазного оксида титана. Оксид железа имел

полидисперсное распределение с размером частиц менее 200 мкм. Во всех опытах количество отверждающего агента ТОН-2 составляло 0,2 % по массе сверх 100 % от массы связующего.

Определение вязкости полимерной массы проводилось на реовискометре Геплера. Приготовленная смесь помещалась в измерительный стаканчик, который закреплялся в водяной рубашке. Установка температурного режима осуществлялась с помощью термостата TERMEX «BT3-1». Время выхода на рабочий температурный режим составляет порядка 10 минут. С учетом рассеяния тепловой энергии рубашкой во внешнюю среду термостатом поддерживается температура с отклонением в 0,1–0,3 °С от заданного значения.

Обычно выделяют две ступени в ходе процесса сшивания полимерной массы. Вначале происходит рост разветвленности макромолекул, а на втором этапе формируется сетка, охватывающая весь объем материала [5]. В процессе отверждения время релаксации деформаций и напряжений на первой стадии отверждения не влияет на результаты измерений вязкости. Однако в процессе формирования трехмерной сетки данные характеристики возрастают на порядки. Поэтому все опыты проводились с одной нагрузкой, и в зависимости от стадии отверждения, времени наблюдения постепенно уменьшался участок падения шарика от 30 мм до 1 мм для получения наиболее достоверных данных.

### Результаты исследования и их обсуждение

Модификация смесей на основе СВ-1 и СВ-2 оксидом титана  $TiO_2$  приводит к значительным изменениям процесса вулканизации. На рис. 1 отражены реокинетические

кривые, полученные для СВ-1 и при его наполнении разным содержанием  $TiO_2$ .

Из представленного графика видно ярко выраженное влияние оксида титана на активность отверждающего агента ТОН-2. Введение в состав 5% и более данного наполнителя приводит к незначительному росту вязкости и практически полной блокаде отвердителя. Добавление 2,5%  $TiO_2$  увеличило живучесть в 2,6 раза, однако следует отметить уменьшение коэффициента скорости в стадии гелеобразования по сравнению с чистым связующим. Данный факт указывает не только на сильно выраженный ингибирующий эффект, но и на химическое взаимодействие с компонентами продукта. Стоит отметить, что в резиновой промышленности диоксид титана применяется в белых и цветных резинах на основе каучуков общего назначения в качестве стойкого к действию света белого пигмента [4]. Однако галоген содержащие титановые системы в промышленности используют для ускорения процесса сшивания и регулирования содержания цис-1,4-звеньев в полибутадиенах от 60 до 90% [4].

Для связующего СВ-2 введение оксида титана привело к результатам, схожим с СВ-1. Отверждение проводилось при температуре  $T = 30\text{ °C}$ , поэтому, учитывая время отверждения, на рис. 2 приведены графики развития процесса отверждения и при контрольных замерах спустя продолжительное время.

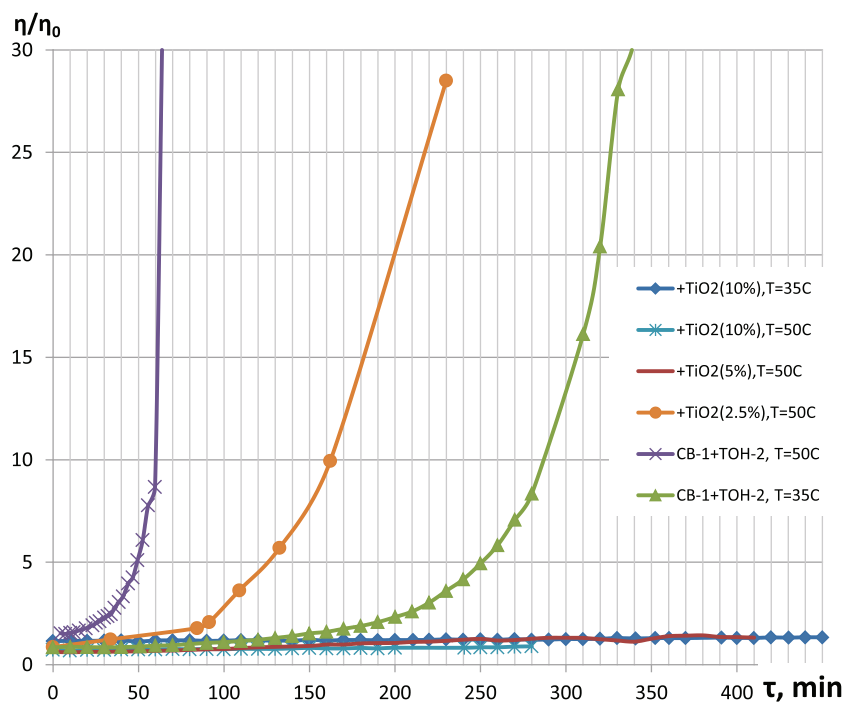


Рис. 1. Реокинетические кривые составов на основе СВ-1

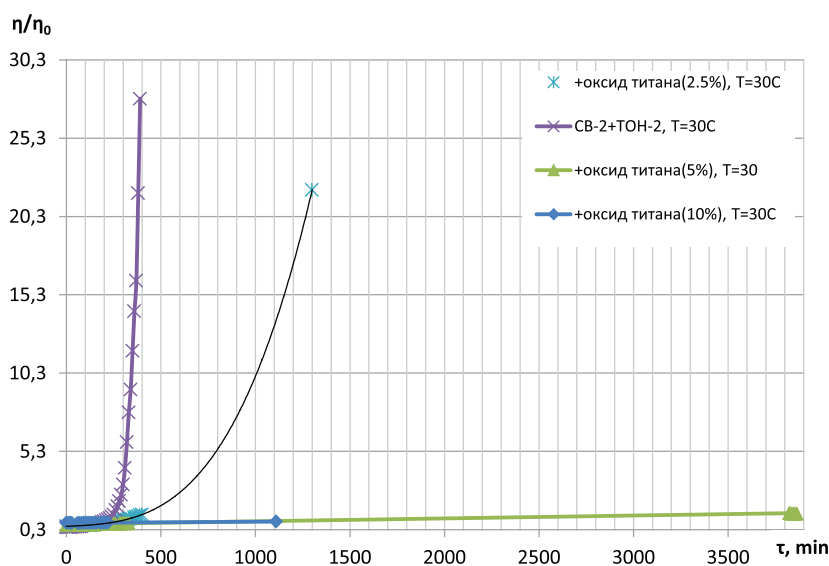


Рис. 2. Реокинетические кривые отверждения композиций на основе СВ-2

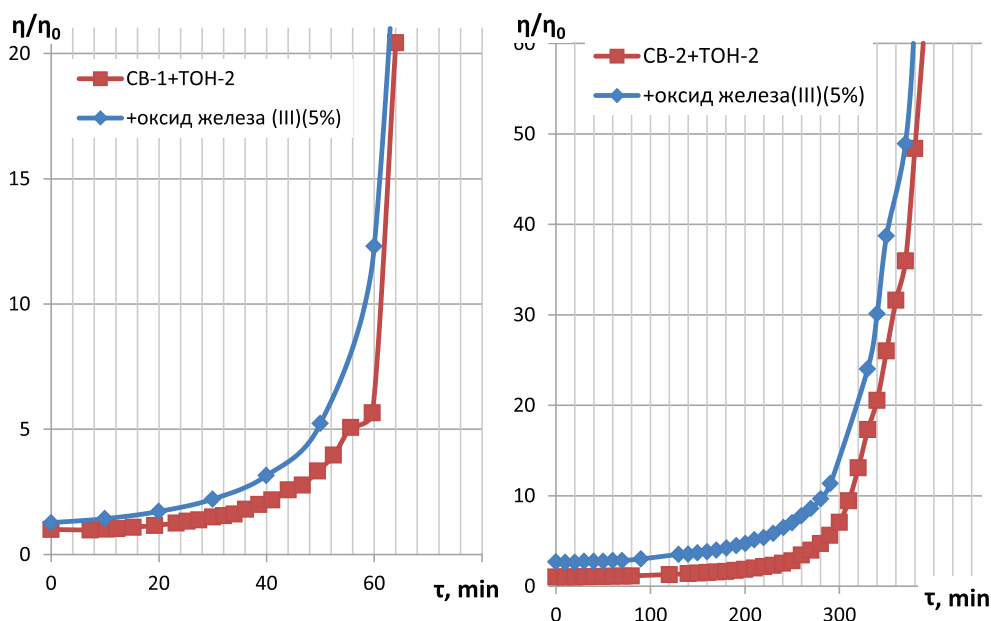


Рис. 3. Изменение относительной вязкости связующих и их модификации 5% оксида железа при температурном режиме для СВ-1 –  $T = 50^{\circ}\text{C}$  и для СВ-2 –  $T = 30^{\circ}\text{C}$

Из полученных данных видно, что введение в состав 10% мас.  $\text{TiO}_2$  приводит к повышению вязкости за счет наполнителя и отсутствию роста вязкости, т.е. процесс вулканизации связующего не наблюдается. При уменьшении количества оксида титана вдвое наблюдается незначительный рост вязкости до показателя с максимальным значением наполнителя за время более 8 ча-

сов. За время наблюдения наблюдался линейный рост вязкости, что осуществлялось за счет роста полимерных цепочек. При модификации состава 2,5%  $\text{TiO}_2$  наблюдается как минимум двукратное замедление процесса сшивки образца. Механические характеристики ухудшились по сравнению с чистым вулканизатом, что является следствием блокировки ТОН-2 оксидом титана.

Добавление 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не привело к изменениям в скорости отверждения, что характеризует данный компонент как инертный наполнитель. Наглядное сравнение приведено на рис. 3. Несовпадение графиков вызвано ростом вязкости смеси при наполнении.

Для СВ-2 характерно аналогичное поведение смеси при введении того же количества оксида железа, как и для СВ-1.

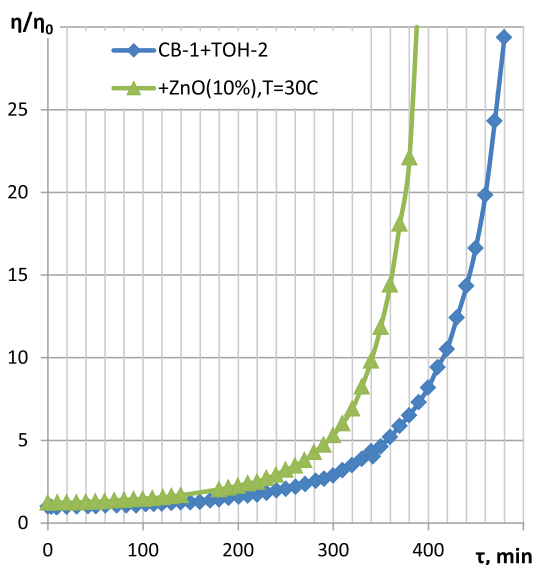


Рис. 4. Реокинетические кривые отверждения СВ-1 и его модификации

Введение в связующее СВ-1 10% оксида цинка катализировало процесс вул-

канизации, что отображено на рис. 4. По сравнению с базовой смесью время сшивания модифицированной версии сократилось приблизительно на 70 мин ( $\approx 20\%$ ). Следует отметить, что данный компонент применяется в качестве активатора серной вулканизации всех диеновых каучуков, вулканизирующего агента хлоропреновых каучуков, либо как теплоустойкий и теплопроводный инертный наполнитель (используемые дозировки составляют 1–5 мас. ч. на 100 мас. ч.) [4].

Введение оксида цинка незначительно ускорило отверждение смеси на базе СВ-2 по сравнению с чистой композицией без добавок, что указывает на каталитическую активность добавки. Эксперимент проводился при температуре 30 и 45 °С для 10% добавки, а для 5% – только 30 °С. Однако данный компонент приводит к уменьшению прочности вулканизата в целом. Уменьшение количества добавки до 5% привело к наложению кривой отверждения на значения базового состава. Следует также отметить, что ZnO (3–5 мас. ч.) используется в качестве активатора вулканизации бутадиен-нитрильного каучука [4].

На рис. 5 для сравнения приведены кривые процесса вулканизации СВ-2 и его модификации оксидом цинка. Наличие частиц окиси цинка привело к увеличению сопротивления композиции внешнему физическому воздействию. Сравнивая относительное замедление процесса отверждения смесей на базе СВ-1 и СВ-2, можно отметить большую чувствительность к добавке первого каучука.

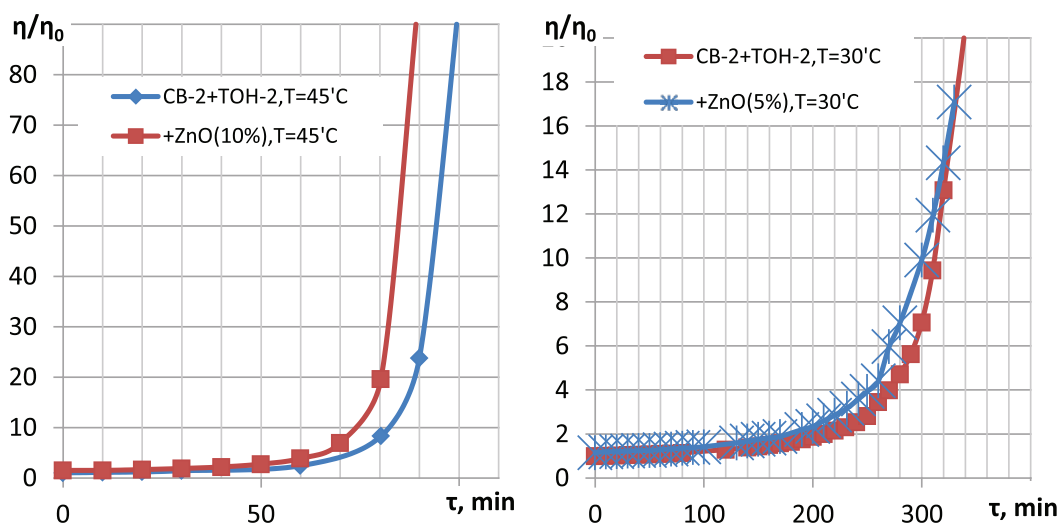


Рис. 5. Реокинетические кривые отверждения СВ-2 и модификаций с (10% мас.) ZnO при  $T = 45^\circ\text{C}$  (слева) и с (5% мас.) ZnO при  $T = 30^\circ\text{C}$  (справа)

Обобщенные данные по процессу отверждения смесей

Связующее	Добавка	Отвердитель	Температура T, °C	t <sub>гел</sub> , мин	t <sub>5η</sub> , мин
СВ-1 (100%)	–	ТОН-2 (0,2%)	30; 50	420 (7 ч); 60 (1 ч)	265;40
	TiO <sub>2</sub> (10%)		35; 50	–	–
	TiO <sub>2</sub> (5%)		50	–	–
	TiO <sub>2</sub> (2,5%)		50	145 (2,42 ч)	95
	ZnO (10%)		30	360 (6 ч)	200
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)		50	60 (1 ч)	40
СВ-2 (100%)	–	ТОН-2 (0,2%)	30; 45	320 (5,33 ч); 86 (1,43 ч)	240; 65
	TiO <sub>2</sub> (10%)		30	–	–
	TiO <sub>2</sub> (5%)		30	–	–
	TiO <sub>2</sub> (2,5%)		30	800 (6,25 ч)	600
	ZnO (10%)		45	76 (1,27 ч)	50
	ZnO (5%)		30	320 (5,33 ч)	220
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)		30	320 (5,33 ч)	230

Аналитические данные, рассчитанные по графикам, представлены в таблице, где приведены время гелеобразования (t<sub>гел</sub>, мин) и живучесть композиции (t<sub>5η</sub>, мин). Указанные в одной строке температуры, при которых проводилось отверждение связующих, расположены в соответственном порядке для времени гелеобразования и живучести смеси. Компонировка смесей указана в процентах по массовому содержанию относительно связующего.

Расчет в процентах относительных значений времени гелеобразования связующих СВ-1/СВ-2 с одной добавкой позволил получить сравнительный коэффициент влияния наполнителя равный 0,968 для окиси титана и 0,969 для оксида цинка. Данные значения показывают, что относительное влияние приведенных наполнителей для связующего СВ-2 проявляют большую активность по сравнению с СВ-1.

Полученные данные наглядно демонстрируют изменение процесса отверждения композиций на основе бутадиенового и бутадиен-нитрильного каучуков при введении модификаторов, что позволяет учесть влия-

ние добавок или задать приемлемое время вулканизации.

Список литературы

1. Баранова Н.В., Кленько А.В., Косточко А.В. Модификация наполнителей нитраминного типа нитрильными и уретановыми эластомерами / Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – вып. 18. – С. 90–95.
2. Бардаханов С.П., Завьялов А.П., Зобов К.В. и др. Влияние добавки наноразмерного порошка диоксида кремния тароксил на прочностные и упругие свойства каучука // Каучук и резина. – 2009. – № 05. – С. 5.
3. Ворончихин В.Д., Дубков К.А., Иванов Д.П. и др. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин // Каучук и резина. – 2009. – № 05. – С. 25–28.
4. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / Под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.
5. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
6. Попок В.Н., Пивоваров Ю.А., Бычин Н.В. Влияние микро-, нанодисперсных порошков алюминия и пассивирующих добавок на реокинетику отверждения 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензолом и механические характеристики композиций на основе каучука СКД // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 44, № 12. – С. 120–131
7. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Госхимиздат, 1963. – 528 с.