УДК 678.074

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-64-69

А. Ф. Пучков¹, М. П. Спиридонова¹, Д. А. Куцов², А. Н. Куцов², И. М. Грицун¹УСЛОВИЯ ДЛЯ СИНЕРГИЗМА БИФУРГИНА
С ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ
ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА СКФ-26¹ Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета² ООО «Интов-Эласт», г. Волжский

E-mail: mspiridonova@list.ru

Рассматривается возможность увеличения синергизма бифургина с гидроксилсодержащими веществами, при вулканизации СКФ-26, путем введения в каучук капсул, в которых эти вещества находятся в расплаве с ϵ -капролактамом, с оболочкой из тонкодисперсных частиц.

Ключевые слова: эвтектические расплавы гидроксилсодержащих веществ с ϵ -капролактамом, капсулирование расплавов, эластомерные композиции с СКФ-26, свойства композиций.

Упруго-прочностные свойства вулканизатов СКФ-26 могут быть повышены с использованием системы вулканизирующих агентов – бифургина [N,N'-бис-(фурфулиден)-1,6-гексаметилендиимина] и триметилпропана (ТМП) [1]. Причем наибольший эффект достигается в том случае, когда ТМП вводится в каучук, находясь в составе магниевого лактамсодержащего комплекса (МЛК) [1, с. 81].

Совместное присутствие в эластомерной композиции бифургина и МЛК, представленного хелатным комплексом, связанным, в свою очередь, водородными связями с ТМП, приводит к улучшению физико-механических показателей за счет формирования пространственных связей разной энергетической природы. Как отмечают [1], межмолекулярные связи, создаваемые

за счет бифургина, могут быть дополнены связями –О– в результате реакции –ОН – групп ТМП и фтора макромолекул каучука.

Однако, как показывает производственный опыт, использование указанной системы недостаточно, чтобы устранить все виды брака, возникающие при изготовлении массивных пакерных манжет. Так, на поверхности манжеты имеют место вздутия (рис. 1, б), а на торцевой ее части – конусообразные вырывы из массива манжет в местах нахождения литников пресс-формы (рис. 1, в). Хотя при этом можно констатировать, что бракованных изделий из опытных резин меньше – их около 5 %, против 20 % манжет из контрольной резиновой смеси, рецептура которой приведена в табл. 2 (смесь 1 – контрольная).

а

б

в

Рис. 1. Фотографии пакерных манжет:

а – манжета с отсутствием какого-либо брака; б – манжета со вздутиями; в – манжета с вырывами на торцевой части

Таблица 1

Составы вулканизирующих систем

Ингредиенты	Составы, % масс.		
	ЗМФ-КМ	ЗМФ-КМ-1	ЗМФ-КМ-2
Расплав ϵ -капролактама, бифургина, ТМП	29,10	–	–
Расплав ϵ -капролактама, бифургина, дифенилола, ТЭБАХ	–	29,90	–
Расплав ϵ -капролактама, бифургина, глицерина	–	–	29,10
Механическая смесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , БС-120	70,90	70,10	70,90

Таблица 2

Составы резиновых смесей

Ингредиенты	Составы, масс.ч.						
	1	2	3	4	5	6	7*
Каучук СКФ-26	100, 00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Технический углерод Т-900	15,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
ЗМФ-КМ	–	12,00	–	–	–	–	12,00
ЗМФ-КМ-1	–	–	12,13	–	–	–	–
ЗМФ-КМ-2	–	–	–	12,00	–	–	–
ε-капролактамы	–	–	–	–	1,26	1,26	–
Бифургин	5	–	–	–	0,97	0,97	–
Триметилпропан	–	–	–	–	1,26	–	–
Дифенилол	–	–	–	–	–	1,26	–
ТЭБАХ	–	–	–	–	–	0,13	–
Ca(OH) ₂	–	–	–	–	3,92	3,92	–
MgO	15,00	–	–	–	2,62	2,62	–
БС-120	–	–	–	–	1,97	1,97	–

Примечание: *для приготовления капсул использовалась механическая смесь порошков без предварительного диспергирования.

Уменьшение возникающих после вулканизации манжет артефактов, как показывают результаты визуальных наблюдений, происходит не только при использовании МЛК, но и других вулканизующих систем, способствующих увеличению индукционного периода, скорости структурирования каучука и повышению упруго-прочностных свойств вулканизатов. Основываясь на исследованиях, стоит отметить, что одной из таких систем может явиться капсула с оболочкой из смеси порошкообразных компонентов: Ca(OH)₂, MgO и БС-120. Первые два известны как акцепторы HF, выделяющегося при вулканизации фторкаучука [2], а БС-120 – коллоидная кремнекислота – известный синтетический наполнитель. Указанные неорганические вещества входят в большинство рецептов на основе СКФ-26. Вещество в капсуле – тройной эвтектический расплав ε-капролактама, ТМП и бифургина. Принципиальное отличие этого расплава от МЛК – это присутствие в нем бифургина. Однако методологический подход к созданию вулканизующих систем (состав представлен в табл. 1), подобных МЛК, остается прежним – из лактамсодержащего расплава не должна происходить выкристаллизация ни одного из его компонентов, вплоть до момента капсулирования, а оболочка капсулы должна

быть достаточно прочной, чтобы предотвратить разрушение капсулы на стадии приготовления резиновой смеси.

Как следует из диаграммы состояния (рис. 2, а) эвтектика этого расплава «уходит» в низкотемпературную область. При нормальных условиях этот расплав подобен легкоподвижной жидкости с вязкостью по Брукфильду 800–2500 сПз в температурном интервале 18–25 °С (измерения проводились на вискозиметре RVDV-||+P со шпинделем 06). Выкристаллизации компонентов из расплава не происходит, по крайней мере, в течение трех суток. Тройной расплав (бинарный расплав с ТМП), созданный при практически равномассовом соотношении компонентов и с такой же вязкостью, как и двойной, также длительное время не теряет свойство легкоподвижной жидкости и, поэтому, без особых проблем, поддается капсулированию. Приготовление тройного расплава (ТР) осуществляется в фарфоровом реакторе с фторопластовой мешалкой при 70–75 °С в течение 30–45 мин и общей массой компонентов расплава 200–600 г. Вначале в таких же условиях готовится эвтектический расплав бифургина с ε-капролактамом. Затем в этот расплав загружается ТМП. Готовый расплав подается к шаровой мельнице для осуществления процесса капсулирования.

Рис. 2. Диаграммы состояний бинарных систем:
а – ϵ -капролактam – бифургин; *б* – ϵ -капролактam – дифенилол

В данном случае капсулирование проводили в 3-литровой шаровой мельнице. Предварительно в этой же мельнице осуществляли диспергирование механической смеси порошков. Термин «диспергирование» может быть вполне приемлем, если коллоидную кислоту – БС-120 считать дисперсионной средой, так как ее агломераты легко разрушаются уже в самом начале работы мельницы, а далее размеры частиц остаются соизмеримыми с размерами частиц выпускной формы. Загрузка смеси всех порошков должна составлять примерно 1/3 объема мельницы. Это делается для того, чтобы шары при падении совершали ударные нагрузки, а не только перетирание частиц, как это имело бы место в случае чрезмерного заполнения мельницы. Рассчитав теоретическую плотность смеси порошков и далее массу каждого порошка, осуществляют загрузку мельницы при этом керамические шары диаметром 18 мм должны были быть общей массой в два раза больше массы смеси порошков.

Капсула, после ее диспергирования в шаро-

вой мельнице посредством действия, в течение часа ударных нагрузок со стороны шаров, может выглядеть округлой (рис. 3, *а*), либо бесформенной (рис. 3, *б*, фото получены с помощью микроскопа Versa 3D DualBeam). Соотношение округлых и относительно бесформенных капсул зависит от степени дисперсности веществ, образовавших оболочку капсулы. Так, если оценивать степень дисперсности, остатком на сите 250 мкм, то после предварительной обработки в шаровой мельнице механической смеси порошкообразных ингредиентов – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO и БС-120 на сите от общей их массы – 10 г, остается 5–7 %, тогда как механическая смесь ингредиентов без предварительной обработки и такой же массы оставляет 40–45 %. Результат предварительной обработки виден, прежде всего, при сравнительной оценке прочностных свойств вулканизатов (табл. 3): значения условной прочности при растяжении резин составов 2 (с использованием предварительной обработки порошков) и 7 (без предварительной обработки) соответственно равны – 19,0 и 16,8 МПа.

а

б

Рис. 3. Микрофотографии капсул с оболочкой из диспергированного порошка (*а*) и с оболочкой из механической смеси порошков (*б*)

Таблица 3

Физико-механические показатели вулканизатов

Показатель	Шифр резиновой смеси						
	1	2	3	4	5	6	7
Условная прочность при растяжении, МПа	13,0	19,0	15,1	18,0	14,0	13,2	16,8
Относительное удлинение при разрыве, %	150	340	220	340	400	240	160
Остаточное удлинение после разрыва, %	4	4	2	5	6	2	3

В ряду гидроксилсодержащих органических соединений кроме ТМП, можно выделить дифенилол (1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(4-гидроксифенил) пропан), как вещество, способное к образованию с ε -капролактамом относительно низковязких эвтектических расплавов. Дифенилол известен как самостоятельный вулканизирующий агент для СКФ-26 [2]. Из диаграммы (рис. 2, б) следует, что при эвтектическом соотношении компонентов температура каплепадения расплава недостаточно низка. Как правило, расплавы с температурой каплепадения в пределах 40–60 °С имеют вязкость по Брукфилдзу 30000–60000 сПз. Эти параметры, свойственны не только этому двойному расплаву, но и тройному, полученному заменой в расплаве 3MF-КМ триметилпропана на дифенилол и ТЭБАХ (триэтилбензиламмоний хлорид – катализатор вулканизации диолами [2, с. 59]). Высокая вязкость расплава 3MF-КМ-1 затрудняет его капсулирование при комнатной температуре. Для того, чтобы получить однородные по размеру капсулы, приходится периодически прогревать все содержимое мельницы в течение 1–2 часов при 50–70 °С. Иначе при капсулировании ведет себя расплав с глицерином – 3MF-КМ-2 (табл. 1). Его вязкость по Брукфилдзу примерно такая же, как и вязкость расплава с ТМП – 800–2500 сПз, не создает каких-либо проблем при капсулировании. Если представить, что вследствие хаотичного движения частиц порошка и шаров расплав разбивается на микрокапли, как это действительно имеет место при вязкости не более 5000–6000 сПз в температурном интервале 20–25 °С, то при большей вязкости струи расплава разрываються на куски различной формы и размеров от 1 до 10 мкм. Эти куски также обволакиваются капсулирующим порошком, но не могут удовлетворять продукт по многим технологическим параметрам – насыпной плотности, пылению и т. п. Эластомерные композиции с их использованием характеризуются большим разбросом значений физико-механических показателей.

Капсулирование – это не только технологический прием, обеспечивающий содержимому капсуле с ее свойствами жидкости, приемлемые, в процессе изготовления резиновых смесей, операции приготовления навесок и их дозирования, но и возможность повлиять на весь комплекс реометрических показателей смесей и физико-механические свойства вулканизатов. Прежде всего, обращаясь к табл. 4, можно констатировать, что все вулканизирующие системы, представленные в виде капсул, – а это 3MF-КМ, 3MF-КМ-1 и 3MF-КМ-2 (табл. 1), придают резиновым смесям более значительную вязкость (судя по значениям $M_{\min}$ смесей составов 2, 3 и 4) по сравнению с компонентами этих систем, введенными в каучук отдельно (составы 5, 6). Из этого следует, что какая-то часть капсул не разрушается как в процессе приготовления смесей (смеси готовились на вальцах 320 160/160 по общепринятой технологии), так и в камере реометра MDR-3000, и ведет себя как типичный наполнитель. В то же время компоненты органической части капсулы, прежде всего ε -капролактамы, ТМП и бифургин, введенные отдельно и имея относительно невысокую температуру плавления, способны оказать пластифицирующий эффект. При этом можно ожидать структурную пластификацию, подобную пластификации нитрата целлюлозы касторовым маслом [3]. Для этого, по нашему мнению, есть достаточно оснований. Во-первых, ε -капролактамы и ТМП, недостаточно совместимы с макромолекулами СКФ-26, особенно со звеньями перфторированного пропилена. Во-вторых, глобулярная надмолекулярная структура каучука (рис. 4) предопределяет области с наиболее рыхлой упаковкой макромолекул, где и возможно сосредоточение ε -капролактамы и ТМП, и наконец, их содержание в смеси незначительно – чуть более 1 %. Таким образом, их роль межструктурной «смазки» вполне вероятна.

Как показывает статистический анализ реометрических испытаний (часть данных приведена в табл. 4 – это значения индукционных

периодов составов 2, 3 в сравнении с составами 5, 6), вулканизирующие агенты, находясь в расплаве с ϵ -капролактамом обеспечивают эласто-

мерным композициям более длительный индукционный период, чем период для композиции с раздельным вводом компонентов в каучук.

Рис. 4. Микрофотография структуры фторкаучука СКФ-26 (микроскоп Versa 3D DualBeam)

Таблица 4

Реометрические характеристики резиновых смесей на основе СКФ-26 (ГОСТ Р 54547-2011)

Показатель	Составы резиновых смесей						
	1	2	3	4	5	6	7
Минимальный крутящий момент, $M_{\min}$, Кгсм	4,2	8,1	8,0	9,8	3,7	3,4	6,8
Максимальный крутящий момент, $M_{\max}$, Кгсм	12,5	22,6	29,5	26,2	14,9	24,3	19,9
Разность максимального и минимального крутящих моментов, ΔM , Кгсм	8,3	14,5	21,5	16,4	11,2	20,9	13,1
Индукционный период, τ_5 , мин	0,15	0,93	0,89	0,55	0,88	0,7	0,18
Оптимальное время вулканизации, τ_{90} , мин	40	27,7	12,9	27,1	21,9	13,4	25,3
Показатель скорости вулканизации, R_v , мин ⁻¹	-	0,15	0,22	0,14	0,13	0,22	0,13

Существенное увеличение прочности резин, как следует из табл. 3, при сравнении с контрольной смесью происходит только с использованием вулканизирующих систем в виде капсул. Причем наиболее совершенных по форме. Они находятся в составах 2, 3 и 4, и по сравнению с несовершенными – в составе 7 (см. фото рис. 1, б) способствуют увеличению прочности на 30 %. При раздельном вводе всех компонентов капсул в каучук (составы 5, 6) эффект повышения прочности еще более отличается, хотя синергизм в действии гидроксилсодержащих соединений с бифургином заметен. Так, отдельно ТМП способен структурировать каучук с получением вулканизатов прочностью не более 9 МПа (в статье эти данные не приведены),

а бифургин, находясь в резиновой смеси (состав 1), – 13 МПа.

Принимая во внимание целостность капсул во время приготовления резиновой смеси, и, таким образом, некоторое запаздывание вулканизирующих агентов, находящихся в капсуле, к процессу структурирования, нельзя, по-видимому, исключить влияние термодинамических причин, оказывающих влияние на состояние капсул и, как следствие этого, на физико-механические свойства вулканизатов.

Рассматривая капсулу как изолированную систему, можно допустить, что изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) капсул, находящихся под действием ударных нагрузок со стороны шаров, будет зависеть от изменения энтропии (ΔS) [4].

Для этого проанализируем состояние капсул с момента ее формирования до окончания действия ударных нагрузок. Изменение энтальпии капсул (ΔH) незначительно, судя по показаниям термометра, погружаемого периодически в массу капсул, находящихся в мельнице. Тогда изменение энтропии капсулы в изолированной системе после окончательного действия ударных нагрузок можно представить как

$$\Delta S = S_2 - S_1 < 0,$$

где S_2 – энтропия состояния капсулы после действия нагрузок, S_1 – энтропия на момент полного формирования капсулы. Принимая $\Delta H \approx 0$, можно выразить уравнение Гиббса следующим образом: $\Delta G = -T\Delta S$. Следовательно $\Delta G > 0$, т. е. самопроизвольный процесс в этой изолированной системе невозможен. Принимая во внимание, что преимущественное разрушение капсул происходит в основном периоде вулканизации, при температуре 160–165 °С и давлении, создаваемого термическим расширением резиновой смеси, для капсулированного вещества можно записать:

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0,$$

где S_2 – энтропия микросостояний компонентов капсулированного вещества после разрушения оболочки капсул, S_1 – энтропия макросостояния капсулированного вещества до разрушения оболочки. Принимая во внимание постоянство температуры во всей эластомерной композиции, в том числе и в капсуле, можно записать $\Delta H \approx 0$, а $\Delta G = -T\Delta S < 0$, т. е. система остается изолированной (в окружении макромолекул), но процесс термодинамически возможен. При этом разрушение капсул может иметь взрывной характер, что, естественно, приведет к увеличению контактов реакционноспособных центров и, в итоге, к получению высокопрочных резин.

Таким образом, анализ полученных результатов исследований и практическая их реализация позволяет сделать следующий основной вывод:

для синергизма гидроксилсодержащих соединений и бифургина не вполне достаточно их совместного пребывания в каучуке после раздельного введения в последний, наибольший эффект взаимодействия может быть достигнут при введении в каучук капсул, в которых эти вещества находятся в расплаве с ϵ -капролактамом, с оболочкой из тонкодисперсных частиц – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Способ повышения эксплуатационных свойств эластомеров СКФ-26 / А. Ф. Пучков [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 81–85.
2. Новицкая, С. П. Фторэластомеры / С. П. Новицкая, З. Н. Нудельман, А. А. Донцов. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
3. Козлов, П. В. Физико-химические основы пластификации полимеров / П. В. Козлов, С. П. Папков. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
4. Пучков, А. Ф. О возможных эффектах при капсулировании вязких ингредиентов / А. Ф. Пучков, С. В. Туренко // Каучук и резина – 2007. – № 5. – С. 20–22.

REFERENCES

1. Sposob povysheniya ekspluatatsionnyh svoystv elastomerov SKF-26 / A. F. Puchkov [i dr.] // Izvestiya VolgGTU: nauchnyy zhurnal №12 / VolgGTU. – Volgograd, 2019. – (Seriya «Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»). – S. 81-85.
2. Novickaya, S. P. Ftorelastomery/ S. P. Novickaya, Z.N. Nudel'man, A. A. Doncov. – M.: Himiya, 1988. – 240 s.
3. Kozlov, P. V. Fiziko-himicheskie osnovy plastifikatsii polimerov / P. V. Kozlov, S. P. Papkov. – M.: Himiya, 1982. – 224 s.
4. Puchkov, A. F. O vozmozhnyh effektah pri kapsulirovanii vyazkiy ingredientov / A. F. Puchkov, S. V. Turenko // Kauchuk i rezina – 2007. - № 5. – S. 20-22.

A. F. Puchkov¹, M. P. Spiridonova¹, D. A. Kutsov², A. N. Kutsov², I. M. Gritsun¹

THE CONDITIONS FOR SYNERGISM BIFURGIN WITH HYDROXYL – BEARING SUBSTANCES IN VULCANISATION OF SKF-26

¹Volzhsky Politechnical Institute (branch)

Volgograd State Technical University

²Limited liability company «Intov-Elast», Volzhsky

Abstract. We consider the possibility of increasing the synergy of bifurgine with hydroxyl- containing substances during the vulcanization of SKF-26 by introducing capsules into the rubber, in which these substances are in the melt with ϵ -caprolactam, with a shell of fine particles.

Keywords: eutectic melts of hydroxyl-containing substances with ϵ -caprolactam, encapsulation of melts, elastomeric compositions with SCF-26, properties of compositions.