УДК 678.7 DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-58-66

ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ЭМУЛЬГАТОРА В БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКАХ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.О. Евдокимов@, А.М. Буканов, Л.Р. Люсова, А.В. Петроградский

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия
@Автор для переписки, e-mail: alexander-yevdokimov@yandex.ru

В настоящей работе рассмотрены свойства ряда коммерчески доступных бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) российского производства, имеющих примерно одинаковое содержание нитрила акриловой кислоты (НАК) в составе молекулы (26–33%), но различающихся по способу синтеза и выделения. Была произведена оценка влияния остаточных количеств эмульгатора, а также дополнительно введенных в смеси в качестве технологических добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ) – канифоли и стеариновой кислоты – на ряд свойств БНК. Были определены технологические свойства модельных смесей на основе данных каучуков, а именно вязкость по Муни, минимальный и максимальный крутящие моменты подвулканизации, время подвулканизации. Было показано, что как остаточные количества эмульгатора, так и добавленные ПАВ снижают вязкость смесей и увеличивают время вулканизации. Было отмечено, что действие канифоли отлично от действия стеариновой кислоты. В частности, стеариновая кислота в большей степени влияет на снижение вязкости, действуя как межструктурный пластификатор. Были определены физико-механические свойства вулканизатов на основе рассматриваемых смесей. Было показано, что влияние ПАВ на прочностные характеристики резин незначительно и находится в пределах погрешности измерения. Тем не менее, каучуки, полученные с применением разных эмульгаторов, существенно различаются по данным показателям и не могут быть взаимозаменяемыми без изменения рецептуры резиновых смесей и технологических параметров их переработки. Также были проведены исследования стойкости вулканизатов к действию органических растворителей и воды. Было показано значительное снижение стойкости к действию неполярных растворителей вулканизатов, содержащих остаточные количества эмульгатора, а также выявлена тенденция таких вулканизатов к увеличению степени набухания.

Ключевые слова: *бутадиен-нитрильные каучуки, эмульгатор, ПАВ, канифоль, стеариновая кислота, технологические свойства, физико-механические свойства.*

THE INFLUENCE OF RESIDUE EMULSIFIER AMOUNTS ON PROPERTIES OF NITRILE RUBBERS AND ELASTOMERIC MATERIALS BASED ON THEM

A.O. Evdokimov@, A.M. Bukanov, L.R. Lyusova, A.V. Petrogradsky

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia
@Corresponding author e-mail: alexander-yevdokimov@yandex.ru

The paper considers the properties of a number of commercially available Russian nitrile-butadiene rubbers (NBR) containing approximately the equal acrylonitrile amount (from 26 to 33%) in the macromolecule, but differing in the method of synthesis and isolation. The assessment of the influence of residual emulsifier content and also such surfactants as rosin and stearic acid introduced as technological additives on some NBR properties was performed. The technological properties of model compounds based on these NBR, in particular, Mooney viscosity, minimal and maximal torques during curing, and scorching time were determined. It was shown that both residual emulsifier amounts and introduced surfactants decrease the viscosity of the compounds and increase the curing time. It was noted that rosin acts in a different manner in comparison with stearic acid. In particular, stearic acid acting as an interstructural plasticizer affects viscosity decrease in a greater degree. The mechanical performance of vulcanizates based on rubber compounds considered in the paper was also determined. It was shown that the surfactants effect on the mechanical properties is negligible and is within the measurement accuracy. Nevertheless, the NBRs obtained with various emulsifiers differ essentially and can't be replaceable without revising both the rubber compounds recipes and processing parameters. The vulcanizates resistance to some organic solvents and water was also studied. It was shown that the acrylonitrile content in the rubber macromolecule is the key factor affecting the resistance to non-polar solvents. At the same time it was found that the vulcanizates containing residual emulsifier amounts tend to the swelling index increase. In general, the surfactants effect on the swelling index is ambiguous, and it requires deeper research.

Keywords: *butadiene-nitrile rubber, emulsifier, surfactant, rosin, stearic acid, technological properties, stress-strain behavior.*

Введение

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) – наиболее распространенные каучуки специального назначения. Обладая высокой стойкостью к действию масел и нефтепродуктов, эти каучуки нашли широкое применение в изготовлении резинотехнических изделий, работающих в контакте с агрессивными средами. Современный ассортимент бутадиен-нитрильных каучуков представлен большим количеством марок как отечественного, так и импортного происхождения, полученных различными способами и обладающих различными техническими характеристиками. Как и все каучуки эмульсионной полимеризации, БНК содержат значительные количества некаучуковых компонентов, среди которых большую часть составляют невымываемые из каучука остатки эмульгаторов, которые относятся к поверхностно-активным веществам (ПАВ). Остаточные количества эмульгаторов в каучуке оказывают значительное влияние как на технологические свойства каучука и резиновых смесей, так и на эксплуатационные свойства резиновых изделий [1–3].

Ранее в работах [4, 5] авторами затрагивалась тема влияния ПАВ на свойства БНК с содержанием нитрила акриловой кислоты (НАК) 40%, синтезированных с применением различных эмульгаторов. Целью данной работы было изучение и оценка влияния остаточных количеств эмульгаторов и их производных на технологические свойства БНК и технические свойства резин на их основе.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны следующие марки БНК со средним содержанием НАК 26–30%, полученные с применением различных эмульгаторов и коагулянтов:

- СКН-26СНТ и СКН-26СМ получают с применением сульфонатного эмульгатора, который практически полностью вымывается в процессе выделения каучука из латекса.
- Каучук БНКС-28АМН получают с эмульгатором на основе солей жирных кислот и выделяют из латекса с помощью солей двухвалентных металлов, что приводит к образованию продуктов взаимодействия эмульгатора и коагулянта – малорастворимых солей жирных кислот.
- Каучуки СКН-3365Э и СКН-2665 выделяют из латекса бессолевым методом, они содержат в своем составе комплексное соединение, которое образуется при взаимодействии эмульгатора – солей жирных кислот и коагулятора – четвертичных аммониевых оснований.

Резиновые смеси изготавливали по следующей рецептуре: каучука – 100 масс. ч., оксида цинка – 5 масс. ч., сульфенамида Ц – 1.2 масс. ч., технического углерода П-514 – 50 масс. ч., серы – 2 масс. ч.

В качестве ПАВ использовали стеариновую кислоту и канифоль, которые вводили в модельные смеси на основе различных типов БНК. Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах по общепринятым требованиям и вулканизовали в гидравлическом прессе при оптимальном времени вулканизации, определенном для каждой резиновой смеси.

Вязкость определяли на вискозиметре Муни при температуре 120 °С.

Кинетику вулканизации изучали с помощью вискозиметра Муни и биконического безроторного

реометра RPA 2000 при температурах 120 и 150 °С соответственно.

Прочностные свойства резин при растяжении и сопротивление раздиру определяли по ГОСТ 270-75 и ГОСТ 262-93, эластичность по упругому отскоку – по ГОСТ 27110-86.

Твердость определяли по шкале Шора А в соответствии с ГОСТ 263-75.

Стойкость к набуханию вулканизатов в жидких средах различной природы определяли по ГОСТ 9030-74, метод А. В качестве сред для набухания использовали гептан, толуол, метилацетат и воду.

Результаты и их обсуждение

Было изучено влияние канифоли и стеариновой кислоты на вязкость по Муни (табл. 1). Как видно из данных, представленных в табл. 1, наибольшая вязкость характерна для смеси на основе каучука СКН-26СНТ, что, предположительно, обусловлено более высокой молекулярной массой по сравнению с другими каучуками. При добавлении канифоли и стеариновой кислоты снижается вязкость всех исследуемых смесей. Это может быть объяснено тем, что обладающие ограниченным сродством к БНК канифоль и стеариновая кислота проявляют свойства межструктурных пластификаторов. Поскольку данные эмульгаторы относятся к ПАВ и обладают бифильностью, они могут сорбироваться на поверхности надмолекулярных структур каучука, облегчая перемещение этих структур друг относительно друга [6, 7]. Молекулы стеариновой кислоты и канифолевых кислот имеют сходный количественный состав, но значительно отличаются по своему строению. Линейная молекула стеариновой кислоты обладает большей гибкостью, чем полициклические молекулы кислот канифоли. Поэтому, вероятно, стеариновая кислота сильнее влияет на снижение вязкости. Так, в каучуке СКН-26 СМ при добавлении 1 масс. ч. канифоли вязкость снижается на 4.62%, а при добавлении 1 масс. ч. стеариновой кислоты – на 9.23%.

Таблица 1. Влияние содержания канифоли и стеариновой кислоты на вязкость по Муни резиновых смесей на основе различных типов БНК

Каучук	Содержание канифоли, масс. ч.	Содержание стеариновой кислоты, масс. ч.	Вязкость 1+4 (120 °С), ед. Муни	Ошибка эксперимента V, %	τ_{+5}, мин	τ_{+35}, мин	$\Delta\tau$, мин
СКН-26СНТ	0	0	114	5.6	18	21	3
	1	0	113	5.8	20	22	2
	2	0	104	5.9	20	22	2
	0	1	108	6.4	21	23	2
	0	2	101	6.7	26	29	3
БНКС-28АМН	0	0	66	7.4	19	21	2
	1	0	59	8.4	18	19	1
	2	0	57	7.8	18	19	1
	0	1	58	9.1	21	23	2
	0	2	54	8.7	23	25	2
СКН-3365Э	0	0	73	6.7	18	19	1
	1	0	67	7.3	21	23	2
	2	0	63	7.8	20	22	2
	0	1	61	7.5	20	22	2
	0	2	57	8.3	26	28	2
СКН-26СМ	0	0	65	5.6	16	19	3
	1	0	62	6.1	17	19	2
	2	0	59	6.2	17	18	1
	0	1	59	6.5	20	22	2
	0	2	54	6.3	22	24	2
СКН-2665	0	0	57	6.8	16	18	2
	1	0	56	7.4	19	20	1
	2	0	55	7.1	18	19	1
	0	1	55	7.4	24	26	2
	0	2	53	7.5	27	29	2

Полученные данные хорошо согласуются с результатами определения крутящего момента при подвулканизации S'_{min}, также являющегося показателем вязкости резиновых смесей.

Можно видеть, что наиболее высоким крутящим моментом при начале подвулканизации и, следовательно, вязкостью обладает смесь на основе СКН-26СНТ. Смеси на основе БНКС-28АМН, СКН-3365Э и СКН-26СМ показывают приблизительно равные значения S_{min}, которые ниже, чем у СКН-26СНТ, но выше, чем у СКН-2665. С увеличением содержания канифоли и стеариновой кислоты наблюдается некоторое снижение значения вязкости. Смеси на основе БНКС-28АМН, СКН-3365Э, СКН-26СМ, СКН-2665 показывают сходные значения, незначительно уменьшающиеся с увеличением содержания добавок.

Таблица 2. Минимальный и максимальный крутящие моменты, время подвулканизации и время оптимума вулканизации

Каучук	Содержание канифоли, масс ч.	Содержание стеариновой кислоты, масс. ч.	S'_{min}, дН·м	V, %	S'_{max}, дН·м	V, %	ΔS', дН·м	tan D (S'_{min})	tan D (S_{max})	$\tau_{c(10)}$, мин	$\tau_{c(90)}$, мин
СКН-26СНТ	0	0	4.35	0.97	27.72	1.00	23.37	0.557	0.043	2.64	9.26
	1	0	4.40	1.21	26.34	1.18	21.94	0.553	0.054	2.77	10.82
	2	0	4.01	1.30	24.79	1.29	20.78	0.567	0.058	2.67	17.66
	0	1	4.33	1.31	28.51	1.33	24.18	0.551	0.040	2.83	6.14
	0	2	4.18	1.29	27.45	1.28	23.27	0.557	0.044	3.30	7.70
БНКС-28АМН	0	0	2.12	1.43	24.63	1.41	22.51	0.638	0.056	2.88	10.70
	1	0	2.05	1.51	21.92	1.47	19.87	0.658	0.066	2.69	9.60
	2	0	1.88	1.50	20.18	1.48	18.30	0.679	0.073	2.51	10.48
	0	1	2.10	1.49	23.27	1.52	21.17	0.648	0.053	3.04	8.41
	0	2	2.06	1.62	22.74	1.57	20.68	0.643	0.053	3.28	8.93
СКН-3365Э	0	0	2.05	1.36	24.38	1.29	22.33	0.659	0.065	2.76	14.30
	1	0	1.86	1.40	20.86	1.37	19.00	0.680	0.079	2.62	15.34
	2	0	1.67	1.42	19.04	1.37	17.37	0.712	0.084	2.47	16.43
	0	1	1.89	1.39	22.25	1.38	20.36	0.667	0.060	2.89	11.70
	0	2	1.87	1.47	21.75	1.43	19.88	0.650	0.059	3.27	11.83
СКН-26СМ	0	0	2.04	0.95	23.82	0.94	21.78	0.731	0.045	2.27	8.68
	1	0	1.97	0.99	21.98	1.01	20.01	0.752	0.051	2.24	10.39
	2	0	1.89	1.06	20.47	1.07	18.58	0.772	0.061	2.15	13.53
	0	1	1.98	1.05	25.29	1.11	23.31	0.737	0.041	2.31	6.20
	0	2	1.87	1.11	25.08	1.10	23.21	0.757	0.041	2.55	7.83
СКН-2665	0	0	1.82	1.34	21.77	1.28	19.95	0.714	0.061	3.09	10.21
	1	0	1.76	1.38	19.40	1.35	17.64	0.713	0.070	2.84	10.48
	2	0	1.68	1.39	17.75	1.40	16.07	0.732	0.080	2.62	12.16
	0	1	1.78	1.42	20.98	1.37	19.20	0.699	0.055	3.39	8.68
	0	2	1.78	1.40	20.39	1.42	18.61	0.693	0.056	3.99	9.79

Сравнивая крутящие моменты при оптимуме вулканизации, можно видеть, что наибольшую жесткость проявляет резина на основе СКН-26СНТ. Соотношение крутящих моментов для каучуков БНКС-28АМН, СКН-3365Э, СКН-26СМ и СКН-2665 примерно равно соотношению их крутящих моментов при начале подвулканизации. С увеличением содержания канифоли значение момента при оптимуме падает во всех смесях (рис. 1), в то время как с увеличением содержания стеариновой кислоты наблюдается рост этого показателя для смесей на основе каучуков СКН-26СНТ и СКН-26СМ (рис. 2). Вероятно, это обусловлено действием стеариновой кислоты как активатора вулканизации при добавлении ее в малых количествах [8].

Время подвулканизации τ_{+5} определяли на вискозиметре Муни при 120 °С. Наиболее быстро происходит подвулканизация смесей на основе СКН-26СМ и СКН-2665, более медленно подвулканизуются смеси на основе СКН-26СНТ и СКН-3365Э, а самое большое время подвулканизации показал парафинатный БНКС-28АМН, коагулированный солями двухвалентных ме-

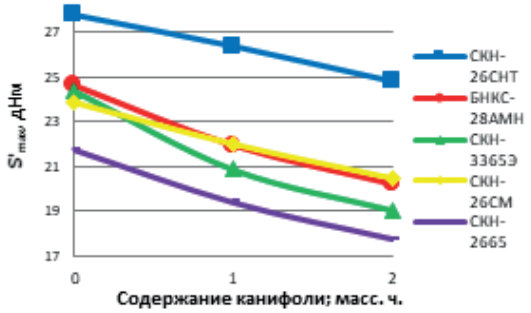

Рис. 1. Зависимость крутящего момента от содержания канифоли при оптимуме вулканизации.

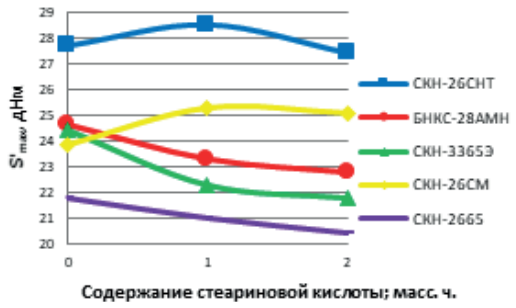

Рис. 2. Зависимость крутящего момента от содержания стеариновой кислоты при оптимуме вулканизации.

таллов. Дополнительное количество солей жирных кислот оказывает многофункциональное воздействие на резиновую смесь. Они способствуют активации серной вулканизации и улучшают распределение компонентов резиновой смеси, действуя как межструктурные пластификаторы [8]. По-видимому, наличие солей жирных кислот в смеси на основе БНКС-28АМН обусловливает более продолжительное время подвулканизации. С добавлением стеариновой кислоты наблюдается увеличение времени подвулканизации для всех исследуемых смесей. Добавление канифоли к смеси на основе БНКС-28АМН ускоряет подвулканизацию. Для других смесей добавление 1 масс. ч. канифоли несколько замедляет подвулканизацию.

Время подвулканизации, определенное на биконическом безроторном реометре при 150 °С, в целом показывает схожее расположение результатов друг относительно друга за исключением смеси на основе СКН-2665, которая показывает не наименьшее, а наибольшее время подвулканизации.

Смеси на основе БНКС-28АМН и СКН-26СНТ показали наибольшее время оптимума вулканизации, измеренное на вискозиметре Муни при 120 °С. Несколько меньшее время у смесей на основе СКН-3365Э и СКН-26СМ. Быстрее всего вулканизовался СКН-2665. Добавление стеариновой кислоты замедляло достижение оптимума для всех смесей. Добавление 1 масс. ч. канифоли снижало время достижения оптимума для смеси на основе БНКС-28АМН. Для сульфонатных каучуков добавление канифоли не оказало заметного влияния на время оптимума вулканизации. Каучуки СКН-2665 и СКН-3365Э показывают увеличение времени достижения оптимума при добавлении 1 масс. ч. стеариновой кислоты.

Было показано, что при 150 °С наибольшая скорость вулканизации присуща смесям на основе каучуков СКН-26СМ и СКН-26СНТ. Несколько медленнее вулканизовались СКН-2665 и БНКС-28АМН соответственно. Сильно выделяется из общей тенденции СКН-3365Э. Добавление 1 масс. ч. стеариновой кислоты ускоряет вулканизацию для всех исследуемых смесей. Это может быть объяснено действием стеариновой кислоты как активатора вулканизации. Добавление 1 масс. ч. канифоли незначительно (10.3%) ускоряет вулканизацию БНКС-28АМН, но для других смесей добавление как 1 масс. ч., так и 2 масс. ч. канифоли замедляет достижение оптимума вулканизации.

В результате проведения испытаний было показано, что остаточные количества эмульгатора, а также введенные дополнительно ПАВ не оказывают значительного влияния на физико-механические свойства вулканизатов (табл. 3).

Например, исходя из данных по смесям на основе СКН-26СНТ, можно видеть, что введение 1 масс. ч. стеариновой кислоты снижает прочность вулканизатов на 2.6%, условное напряжение при удлинении 100% – на 5.9%, сопротивление раздиру – на 8%. Поскольку такие изменения ниже погрешности измерения разрывной машины, можно сделать вывод о незначительности влияния ПАВ на свойства вулканизатов.

Известно, что остаточные количества эмульгатора оказывают значительное влияние на набухание резин в органических растворителях [10, 11]. Поскольку основной областью применения БНК являются изделия, находящиеся в контакте с маслами и нефтепродуктами, очень важно, чтобы вулканизаты БНК проявляли высокую стойкость к действию неполярных растворителей. Были проведены испытания стойкости к действию гептана образцов вулканизатов исследуемых каучуков (табл. 4, 5).

Наибольшую стойкость к действию гептана проявили образцы на основе СКН-3365Э. Несколько меньше устойчивы к гептану СКН-26СМ и СКН-26СНТ. Сильнее всего в гептане набухает резина на основе БНКС-28АМН и СКН-2665 (на 47.7% больше, чем на основе СКН-26СНТ и СКН-26СМ). При сравнении образцов без добавления ПАВ схожих по вязкости каучуков СКН-26СМ, БНКС-28АМН и СКН-2665 можно видеть, что степень набухания сульфонатного СКН-26СМ на 29.3 и 33.9% ниже, чем у парафинатных БНКС-28АМН и СКН-2665 соответственно.

Результаты, полученные при исследовании образцов с дополнительным введением канифоли,

Таблица 3. Физико-механические показатели вулканизатов модельных смесей на основе СКН-26СМ

Показатель	Содержание добавок				
	Без добавок	1 масс. ч. канифоли	2 масс. ч. канифоли	1 масс. ч. стеариновой кислоты	2 масс. ч. стеариновой кислоты
Условное напряжение при удлинении 100 %, Мпа	3.4	2.9	2.9	3.2	3.1
Ошибка эксперимента V, %	11.5	12.0	11.9	13.2	14.0
Условное напряжение при удлинении 200 %, Мпа	10.5	8.3	8.2	11.1	11.0
Ошибка эксперимента V, %	12.2	13.1	12.9	13.7	13.6
Условная прочность, МПа	19.4	19.4	20.0	18.9	18.7
Ошибка эксперимента V, %	12.4	12.5	13.7	14.2	14.3
Относительное удлинение, %	303	344	381	275	284
Остаточное удлинение, %	8	8	8	8	8
Сопротивление раздиру, кгс/см^2	25	23	24	23	23
Ошибка эксперимента V, %	11	12	12	14	13
Эластичность по отскоку, %	15	14	14	17	16
Ошибка эксперимента V, %	9	10	10	12	11
Твердость по Шору, А	63	62	62	62	64
Ошибка эксперимента V, %	7	8	6	8	9

Таблица 4. Степень набухания вулканизатов в растворителях за 1 сутки

Каучук	Содержание канифоли, масс. ч.	Содержание стеариновой кислоты, масс. ч.	Степень набухания спустя 1 сутки							
			Гептан	V, %	Ксилол	V, %	MetOAc	V, %	Вода	V, %
СКН-26СНТ	0	0	0.022	7.5	1.012	6.9	0.682	7.3	0.005	3.7
	1	0	0.019	7.9	0.995	7.1	0.686	7.5	0.006	4.5
	2	0	0.020	8.1	1.043	6.8	0.665	8.1	0.006	4.4
	0	1	0.022	7.8	0.900	8.0	0.615	7.7	0.005	3.9
	0	2	0.083	8.3	0.936	7.6	0.614	8.5	0.004	4.8
БНКС-28АМН	0	0	0.034	9.1	0.953	8.5	0.567	9.2	0.002	5.9
	1	0	0.035	9.0	0.963	8.9	0.566	9.6	0.003	6.5
	2	0	0.037	8.9	1.007	9.7	0.547	9.4	0.003	6.6
	0	1	0.036	9.7	0.947	9.2	0.574	9.6	0.002	6.2
	0	2	0.037	9.9	0.946	9.8	0.546	9.5	0.003	6.2
СКН-3365Э	0	0	0.010	8.3	0.753	7.4	0.568	8.1	0.002	4.9
	1	0	0.011	8.5	0.827	7.6	0.539	8.4	0.003	4.6
	2	0	0.011	7.9	0.820	8.1	0.551	8.3	0.004	4.7
	0	1	0.013	8.9	0.778	8.4	0.499	9.1	0.002	5.2
	0	2	0.013	8.8	0.707	8.3	0.500	9.0	0.002	5.3
СКН-26СМ	0	0	0.020	6.7	0.892	7.0	0.554	6.5	0.003	3.9
	1	0	0.017	7.1	0.896	7.4	0.547	6.9	0.003	4.2
	2	0	0.017	6.9	0.899	7.6	0.539	6.4	0.004	4.0
	0	1	0.021	7.5	0.769	7.3	0.434	7.8	0.003	4.5
	0	2	0.042	7.5	0.799	7.7	0.476	7.7	0.005	4.6
СКН-2665	0	0	0.034	7.3	0.906	6.9	0.518	7.8	0.004	5.0
	1	0	0.038	7.8	0.964	7.6	0.448	8.4	0.005	5.3
	2	0	0.041	8.3	0.885	7.9	0.551	7.9	0.006	5.3
	0	1	0.039	8.0	0.831	7.7	0.386	8.3	0.005	4.9
	0	2	0.041	8.5	0.929	8.1	0.529	8.9	0.007	5.7

Таблица 5. Степень набухания вулканизатов в растворителях за 7 суток

Каучук	Содержание канифоли, масс. ч.	Содержание стеариновой кислоты, масс. ч.	Степень набухания спустя 7 суток							
			Гептан	V, %	Ксилол	V, %	MetOAc	V, %	Вода	V, %
СКН-26СНТ	0	0	0.046	7.3	1.040	7.5	0.778	7.6	0.013	3.9
	1	0	0.043	7.4	1.021	7.7	0.776	7.5	0.014	4.2
	2	0	0.042	6.9	1.042	8.0	0.822	7.7	0.014	4.4
	0	1	0.045	7.8	1.031	7.9	0.723	7.8	0.013	4.3
	0	2	0.109	7.7	0.974	8.6	0.729	8.1	0.013	4.3
БНКС-28АМН	0	0	0.058	8.2	0.983	8.9	0.664	8.9	0.004	5.4
	1	0	0.058	8.9	0.990	9.5	0.668	9.7	0.006	5.6
	2	0	0.060	9.4	1.040	9.3	0.644	9.5	0.008	5.8
	0	1	0.060	9.3	0.975	9.4	0.680	9.8	0.004	5.6
	0	2	0.059	9.5	0.979	9.7	0.648	9.7	0.006	6.0
СКН-3365Э	0	0	0.022	7.8	0.780	8.2	0.684	8.2	0.004	4.7
	1	0	0.024	8.3	0.857	8.5	0.646	8.0	0.006	4.9
	2	0	0.024	8.4	0.848	8.4	0.672	8.6	0.007	5.6
	0	1	0.029	8.8	0.802	8.5	0.603	7.9	0.005	5.0
	0	2	0.027	8.6	0.728	8.7	0.603	8.8	0.003	5.8
СКН-26СМ	0	0	0.041	6.3	0.916	7.0	0.649	6.6	0.007	3.5
	1	0	0.039	6.5	0.919	7.3	0.644	6.9	0.006	3.9
	2	0	0.037	6.5	0.913	7.1	0.646	6.8	0.008	3.7
	0	1	0.043	6.7	0.797	7.7	0.514	7.0	0.005	4.1
	0	2	0.055	6.6	0.828	7.8	0.566	7.5	0.012	4.3
СКН-2665	0	0	0.062	7.2	0.940	8.3	0.601	7.5	0.010	4.4
	1	0	0.065	7.3	1.001	8.1	0.520	7.3	0.013	4.6
	2	0	0.068	6.9	0.919	8.5	0.639	7.6	0.014	5.0
	0	1	0.068	7.5	0.863	8.6	0.448	8.4	0.014	4.7
	0	2	0.068	7.7	0.964	8.9	0.614	7.9	0.015	5.3

незначительно отличались от результатов исследования образцов без добавок. Вулканизаты на основе СКН-3365Э, БНКС-28АМН и СКН-2665 имеют некоторую тенденцию к увеличению степени набухания при увеличении количества добавленной канифоли. Образцы резин на основе СКН-26СНТ и СКН-26СМ показали тенденцию к снижению стойкости к действию растворителей с увеличением степени набухания (СКН-26СНТ на 8.7%, а СКН-26СМ на 9.8%).

Образцы вулканизатов на основе СКН-3365Э, БНКС-28АМН и СКН-2665 с добавлением стеариновой кислоты показали незначительное увеличение степени набухания в гептане, в то время как негативное влияние стеариновой кислоты на стойкость к действию гептана образцов вулканизатов на основе СКН-26СМ и СКН-26СНТ оказалось более значительным. Так, например, можно видеть, что степень набухания в гептане образца на основе СКН-26СМ с добавлением 2 масс. ч. стеариновой кислоты на 25.5% выше, чем образца на основе того же каучука без добавления стеариновой кислоты. Аналогично у СКН-26СНТ наблюдаем прирост степени набухания при добавлении того же количества стеариновой кислоты на целых 137%.

Также нами были проведены измерения степени набухания образцов вулканизатов исследуемых каучуков в ксилоле и метилацетате (см. табл. 4, 5). Метилацетат является полярным растворителем, в то время как ксилол, относящийся к ароматическим соединениям, не имеет в своем составе полярных гетероатомов, но, тем не менее, является поляризующимся за счет электронных эффектов, возникающих вследствие *p*-π-сопряжения.

Резины на основе СКН-3365Э также оказались наиболее стойкими к набуханию в ксилоле. Каучуки расположились в следующем порядке по увеличению степени набухания в ксилоле: СКН-3365Э, СКН-26СМ, СКН-2665, БНКС-28АМН, СКН-26СНТ.

Введение канифоли в смеси на основе СКН-26СМ и СКН-26СНТ не оказывает значительного влияния на стойкость к набуханию их вулканизатов. Вулканизаты БНКС-28АМН показывают тенден-

цию к небольшому увеличению степени набухания с увеличением содержания канифоли (увеличение на 5.8% при добавлении 2 масс. ч. канифоли относительно образца без добавок). Добавление 1 масс. ч. канифоли к СКН-2665 увеличивает степень набухания на 6.4%, а образец с добавлением 2 масс. ч. показал значение степени набухания, не отличающееся от значения образца без добавок. Наибольшее увеличение степени набухания (на 9%) было зафиксировано у образцов СКН-3365Э, содержащих 1 масс. ч. канифоли. Дальнейшее увеличение содержания канифоли в образце не оказывает значительного влияния на степень набухания.

Добавление стеариновой кислоты почти не влияет на степень набухания в ксилоле образцов на основе БНКС-28АМН и СКН-3365Э. С увеличением содержания стеариновой кислоты наметилась некоторая тенденция к снижению степени набухания СКН-26СНТ (6.7%) и СКН-26СМ (10.9%). С введением 1 масс. ч. стеариновой кислоты снизилась на 8.5% степень набухания образцов на основе СКН-2665.

К действию метилацетата наиболее стойкими оказались образцы на основе СКН-2665. Они превосходят по этому показателю идущих вслед за ним образцов на основе СКН-26СМ на 8.3%. Образцы на основе СКН-26СМ, БНКС-28АМН и СКН-3365Э без добавок показали примерно одинаковую степень набухания. Наихудший результат дали образцы на основе СКН-26СНТ. Добавление канифоли не оказывает значительного влияния на образцы на основе СКН-26СМ, БНКС-28АМН и СКН-3365Э. Так, к примеру, введение 2 масс. ч. канифоли в смеси на основе СКН-26СНТ увеличивает степень набухания образцов на его основе в метилацетате на 5.1%, а 1 масс. ч. в смеси СКН-2665 снижает степень набухания его образцов в метилацетате на 15%. Стеариновая кислота незначительно влияет на степень набухания в метилацетате образцов на основе СКН-26СНТ и БНКС-28АМН. Образцы на основе остальных каучуков показывают тенденцию к снижению степени набухания при добавлении 1 масс. ч. стеариновой кислоты: СКН-3365Э – на 11.8%, СКН-26СМ – на 18.5%, СКН-2665 – на 25%.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что остаточные количества эмульгатора в каучуке оказывают неоднозначное действие на стойкость к растворителям. Наблюдается тенденция к ухудшению стойкости к неполярным жидкостям с добавлением канифоли и стеариновой кислоты. Некоторое уменьшение степени набухания в ряде случаев может быть объяснено вымыванием некаучуковых компонентов из резины и, как следствие, уменьшением массы образца после воздействия растворителя.

Выводы

Показано, что как канифоль, так и стеариновая кислота, являясь межструктурными пластификаторами, проявляют пластифицирующее действие для всех исследуемых каучуков, причем наибольшее снижение вязкости при введении добавок демонстрируют сульфонатные каучуки. Стеариновая кислота обеспечивает наибольший пластифицирующий эффект.

Введение в резиновые смеси стеариновой кислоты и канифоли замедляет их подвулканизацию. Влияние канифоли выражено в меньшей степени и различно при разных температурах испытания. Например, для каучука СКН-26СМ при 120 °С введение 2 масс. ч. канифоли увеличивало период начала подвулканизации на 6.3%, а введение 2 масс. ч. стеариновой кислоты – на 37.5%. При 150 °С замедление подвулканизации при добавлении стеариновой кислоты сохраняется, в то время как добавление канифоли, напротив, ускоряет подвулканизацию.

В то же время добавление стеариновой кислоты уменьшает время достижения оптимума вулканизации для всех каучуков, но в большей степени для СКН-26СНТ (на 34%) и СКН-26СМ (на 29%). Возможно, меньшее влияние действия стеариновой кислоты на другие каучуки связано с наличием в них остатков эмульгатора со схожей природой. Поэтому при работе с новыми марками БНК следует учитывать природу эмульгатора и корректировать рецептуры резиновых смесей, чтобы добиться оптимальных свойств резин.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания «ЭКСТРИМ».

Список литературы:

1. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов: Учебник для вузов. М: Изд-во «Истек», 2009. 502 с.
2. Мамедов Ш.М. Основы технологии синтеза, переработки и вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков. Баку: АГНА, 2013. 235 с.
3. Лысова Г.А., Морозов Ю.Л. БНК нового поколения. Перспективы совершенствования ассортимента БНК для промышленности РТИ // Каучук и резина. 1993. № 6. С. 7–11.

References:

1. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyayev O.N. Technology of elastomeric materials Moscow: Istek Publ., 2009. 502 p. (in Russ.).
2. Mamedov Sh.M. The bases of synthesis, processing and curing technology of nitrile rubber. Baku: AGNA Publ., 2013. 235 p. (in Russ.).
3. Lyusova G.A., Morozov Yu.L. A new generation of NBR. Prospects for improving the NBR assortment for the rubber industry. *Kauchuk i rezina* (Russian Rubbers). 1993; (11): 7-11. (in Russ.).

4. Дулина О.А., Тарасенко А.Д., Буканов А.М., Ильин А.А. Влияние способа выделения каучука из латекса на свойства эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков // Тонкие хим. технологии. 2017. Т. 12. № 4. С. 85–90.

5. Zeleva D., Ginev I. Influence of the measuring conditions on the rheological properties over the "bounded" rubber concentration in rubber compounds // J. Chem. Techn. and Metallurgy. 2013. V. 48. Iss.1. P. 42–46.

6. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.

7. Mark J., Erman B., Eirich F. Science and Technology of Rubber. Elsevier, 4th Ed., 2013. 816 p.

8. Djagarova E., Zheleva D., Tipova N. Stearic acid in rubber chemistry and technology // In book: Lin Y., Peng Q. Stearic acid: Synthesis, properties, and applications. Chapter 2. NY: Nova Science Publ., Inc., 2015. P. 25–59.

9. Пучков А.Ф., Мазаева А.О., Боброва И.И., Шилина О.А. Влияние модифицированной канифоли на свойства эластомерных композиций // Известия ВолгГТУ. 2014. Т. 7. С. 158–160.

10. Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: Пер. с англ. / под ред. В.А. Шершнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.

11. Папков В.Н., Гусев Ю.К., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-нитрильные каучуки. Синтез и свойства. Воронеж: ФГБОУ ВПО «ВГУИТ», 2014. 218 с.

4. Dulina O.A., Tarasenko A.D., Bukanov A.M., Ilyin A.A. The influence of the method of rubber isolation from latex on the properties of elastomeric materials based on butadiene-nitrile rubbers. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2017; 12(4): 85-90. (in Russ.)

5. Zeleva D., Ginev I. Influence of the measuring conditions on the rheological properties over the "bounded" rubber concentration in rubber compounds. *J. Chem. Technol. and Metallurgy.* 2013; 48(1): 42-46.

6. Tager A.A. Physical Chemistry of Polymers. Moscow: Nauchniy Mir Publ., 2007. 573 p. (in Russ.)

7. Mark J., Erman B., Eirich F. Science and Technology of Rubber. Elsevier, 4th Ed., 2013. 816 p.

8. Djagarova E., Zheleva D., Tipova N. Stearic acid in rubber chemistry and technology. In book: Lin Y., Peng Q. Stearic acid: Synthesis, properties, and applications. Chapter 2. NY: Nova Science Publ., Inc., 2015. P. 25-59.

9. Puchkov A.F., Mazayeva A.O., Bobrova I.I., Shilina O.A. The influence of modificated rosin on elastomeric composition properties. *Izvestiya VSTU* (The Journal of Volgograd State Technical University). 2014; 7: 158-160. (in Russ.)

10. Dick J.S. Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance: transl. from the Engl. Ed. by V.A. Shershnev. Sankt-Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 591 p. (in Russ.).

11. Papkov V.N., Gusev Yu.K., Rivin E.M., Blinov E.V. Nitrile butadiene rubbers. Synthesis and properties. Voronezh: VGUIT Publ., 2014. 218 p. (in Russ.)

Об авторах:

Евдокимов Александр Олегович, аспирант кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Буканов Александр Михайлович, кандидат технических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Люсова Людмила Ромуальдовна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Петроградский Артем Викторович, кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Alexander O. Evdokimov, Postgraduate Student of the F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Technology of Elastomeric Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Alexander M. Bukanov, Ph.D. (Engineering), Professor of the F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Technology of Elastomeric Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Lyudmila R. Lyusova, D.Sc. (Engineering), Professor, Head of the F.F. Koshelev Chair of Chemistry and Technology of Elastomeric Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Artem V. Petrogradsky, Ph.D. (Engineering), Researcher of the K.A. Andrianov Chair of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Евдокимов А.О., Буканов А.М., Люсова Л.Р., Петроградский А.В. Влияние остаточных количеств эмульгатора в бутадиен-нитрильных каучуках на свойства эластомерных материалов // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 5. С. 58–66. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-58-66

For citation: Evdokimov A.O., Bukanov A.M., Lyusova L.R., Petrogradsky A.V. The influence of residue emulsifier amounts on properties of nitrile rubbers and elastomeric materials based on them // *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies.* 2018; 13(5): 58-66. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-58-66