

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК: 678.4

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ТРОЙНОГО ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА

Д.В. Ситникова, аспирант, *Фролова О.А., аспирант,

А.М. Буканов, профессор

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

**Казахстанско-Британский Технический Университет*

e-mail: darsit@rambler.ru

Целью настоящей работы было изучение влияния различных технологических добавок на свойства резиновых смесей на основе тройного этилен-пропиленового каучука в системах с разными типами наполнителей, выбор наиболее эффективных добавок, обеспечивающих сочетание хороших технологических и физико-механических свойств эластомерных материалов.

The work focuses on investigating the influence of the processing additives on the filler dispersion and properties of the rubber compounds based on EPDM with carbon black and silica filler. It was found that these processing additives mainly change technological properties of the rubber mixes with a carbon black filler and essentially change both technological and physical-mechanical properties of the mixes with a silica filler. Besides, a combination of additives appeared to have stronger influence on the properties of the rubber compounds, especially with a carbon black filler.

Ключевые слова: технологически активные добавки, ТАД, этилен-пропиленовый каучук, СКЭПТ, перерабатываемость.

Key words: processing additives, ethylene-propylene rubber, EPDM, processability.

Введение

К резинам, применяемым для изготовления изделий, предъявляется определенный комплекс требований в соответствии с конкретными условиями эксплуатации. Поскольку изготовление и переработка резиновых смесей является наиболее энергоемкими процессами шинного и резинотехнического производства, снижение времени изготовления резиновых смесей и их вулканизации является важной задачей для предприятий резинотехнической промышленности. Другим важным аспектом при изготовлении резиновых смесей является снижение вязкости смеси и улучшение диспергирования порошкообразных ингредиентов смеси [1]. Одним из перспективных способов регулирования технологических свойств резиновых смесей является использование специальных ингредиентов – технологических активных добавок (ТАД). В резиновых смесях технологические добавки могут выполнять роль активаторов, диспергаторов и гомогенизаторов ингредиентов и наполнителей, вторичных активаторов.

Изучение влияния технологических добавок проводили в системах на основе каучуков, полученных растворной полимеризацией, в частности СКЭПТ, характеризующихся низким содержанием некаучуковых компонентов (отсутствие жирных или смоляных кислот, которые остаются, например, в виде примесей эмульгаторов при выделении каучука при эмульсионной полимеризации). Как известно, эмульгатор влияет на молекулярные характеристики каучука, а следовательно, и на свойства резиновых смесей

и РТИ: действуя как поверхностно-активное вещество (ПАВ) изменяет распределение ингредиентов, а также участвует в процессе вулканизации и тем самым влияет на технологический процесс и свойства вулканизатов [2].

Этилен-пропилен-диеновые каучуки – одни из самых универсальных и перспективных типов синтетических каучуков. Превосходное сопротивление высоким и низким температурам, окислению, действию озона и погодному старению, стойкость к действию полярных сред, отличные диэлектрические свойства в сочетании с привлекательными технико-экономическими характеристиками обеспечивают все увеличивающийся спрос на эти каучуки в автомобилестроении, кабельной промышленности, производстве резиновых изделий бытового назначения [3].

Объекты и методы исследования

В работе изучали влияние технологических добавок в системах с разными типами наполнителей (полярный кремнекислотный наполнитель и неполярный технический углерод) в эластомерной матрице на основе тройного этилен-пропиленового каучука марки СКЭПТ-40. Были взяты добавки, отличающиеся полярными функциональными группами (карбоксильные, амидные) и неопределенностью углеводородной части молекул: стеариновая кислота (St), олеиновая кислота (Ol), этаноламид стеариновой кислоты (StA), этаноламид олеиновой кислоты (OlA), стеарат цинка ($ZnSt_2$), олеат цинка ($ZnOl_2$). Содержащие добавки составляло 2.5 масс.ч. в рецептуре

на основе СКЭПТ-40Д с 50 масс.ч. наполнителя (технический углерод (ТУ), марка – П-324, коллоидная кремнекислота (БС), марка – БС-100).

Резиновые смеси изготавливались в лабораторном резиносмесителе со свободным объемом 100 см³ по двухстадийному (для смесей с ТУ) и трехстадийному (для смесей с БС) режиму смешения, вулканизация резиновых смесей проводилась в прессе с электрическим индукционным обогревом при температуре 160°С. Оценка технологических свойств осуществля-

лась на анализаторе технологического процесса RPA2000, физико-механические свойства определялись стандартными методами (ГОСТ 270-75, ГОСТ 23016-78, ГОСТ 263-75, ГОСТ 6950-73).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1-3 представлены некоторые реологические, вулканизационные и физико-механические свойства резиновых смесей и вулканизатов.

Таблица 1. Характеристики резиновых смесей на основе СКЭПТ, наполненных техническим углеродом П-324, с различными технологическими добавками.

Показатель	Без ТАД	St	StA	Ol	OlA	ZnSt ₂	ZnOl ₂
Вязкость, кПа·с, при 1.5 с ⁻¹	96.1	93.2	95.9	99.6	97.0	90.8	100.0
Минимальный крутящий момент, M _L , дН·м	1.9	1.8	2.0	2.2	2.0	1.9	1.9
Максимальный крутящий момент, M _H , дН·м	29.2	26.4	26.3	26.7	24.7	25.2	27.7
Время начала вулканизации, t _s , мин	1.8	2.3	1.3	1.9	1.2	2.4	1.9
Время достижения оптимума вулканизации, t ₉₀ , мин	32.1	29.5	28.8	27.5	26.5	31.8	28.9
Условное напряжение, МПа при удлинении 100, %	5.8	3.4	2.3	2.9	1.9	2.5	4.3
Условная прочность при растяжении, МПа	21.4	18.9	19.5	19.8	19.6	19.5	20.9
Относительное удлинение при разрыве, %	394	293	377	341	391	330	414
Соппротивление раздиру, кН/м	25.0	25.0	21.5	23.7	26.2	23.7	23.5
Гистерезисные потери, tg δ	0.18	0.19	0.20	0.23	0.23	0.22	0.18

Таблица 2. Характеристики резиновых смесей на основе СКЭПТ, наполненных белой сажей БС-100, с различными технологическими добавками.

Показатель	Без ТАД	St	StA	Ol	OlA	ZnSt ₂	ZnOl ₂
Вязкость, кПа·с, при 1.5 с ⁻¹	167.8	137.1	136.7	127.9	132.1	135.3	140.2
Минимальный крутящий момент, M _L , дН·м	7.9	4.8	5.9	4.4	5.4	4.3	6.1
Максимальный крутящий момент, M _H , дН·м	32.2	27.6	31.6	22.8	26.5	25.8	25.7
Время начала вулканизации, t _s , мин	0.5	0.5	0.6	0.5	0.6	1.0	0.6
Время достижения оптимума вулканизации, t ₉₀ , мин	69	71	68	63	59	69	63
Условное напряжение, МПа при удлинении 100 %	3.2	2.3	2.9	2.3	2.4	2.2	2.5
Условная прочность при растяжении, МПа	16.1	17.5	18.1	17.8	17.1	16.1	15.4
Относительное удлинение при разрыве, %	473	604	532	664	650	586	689
Соппротивление раздиру, кН/м	39.7	30.3	38.9	44.7	41.2	30.3	37.7
Гистерезисные потери, tg δ	0.32	0.29	0.28	0.31	0.31	0.29	0.32

Лабораторные испытания показали, что снижение вязкости при введении технологических добавок в наибольшей степени наблюдается в смесях с коллоидной кремнекислотой (понижение вязкости составило до 25%). Это связано с тем, что, адсорбируясь на границе раздела

каучук-наполнитель, ПАВ понижает поверхностное натяжение, облегчая перемещение надмолекулярных структур [1].

Анализируя вулканизационные характеристики, приведенные в таблицах, можно сделать вывод, что в смесях, наполненных техническим

углеродом (табл. 1), наиболее интенсивно снижает показатель оптимального времени вулканизации олеиновая кислота и ее производные. Увеличение индукционного периода наблюдается в смесях, содержащих стеарат цинка. В смесях, наполненных белой сажей (табл. 2), значительно увеличилось время вулканизации (что обусловлено природой наполнителя), однако тенденции в действии добавок по отношению к показателю оптимума вулканизации сохранились.

Согласно полученным данным для смесей, наполненных техническим углеродом видно, что при введении технологически активной добавки уменьшаются показатели условного напряжения при удлинении 100%, прочности при растяжении. В смесях, наполненных белой сажей, условное напряжение при заданном удлинении также уменьшается при введении добавки, однако, возрастает прочность при растяжении, наибольшим образом при введении этаноламида стеариновой кислоты.

Из литературных данных [4] известно о «сверхаддитивном» влиянии добавок на основе

стеариновой и олеиновой кислот в области их различного соотношения, что обусловлено усилением поверхностно-активных свойств смесевых ПАВ. Представлялось целесообразным проверить совместное действие некоторых добавок: в резиновую смесь одновременно вводили композиции солей и этаноламидов карбоновых кислот, изменяя их процентное содержание. В ходе работы наибольшее изменение свойств было выявлено в смесях, содержащих этаноламид стеариновой кислоты (StA) и стеарат цинка ($ZnSt_2$) по сравнению со смесями без технологических добавок, поэтому провели исследование влияния при сочетании именно этих добавок. В табл. 3 представлены полученные данные для смесей, наполненных разными типами наполнителей.

Анализируя полученные данные можно видеть, что композиция StA: $ZnSt_2$ (70:30 масс.%) в смесях, наполненных как техническим углеродом, так и белой сажей, наиболее сильно изменяет технологические свойства резиновых смесей.

Таблица 3. Влияние сочетания добавок на свойства резин на основе СКЭПТ, наполненных техническим углеродом и белой сажей.

Показатель	ТУ (П-324)		БС (БС -100)	
	StA: $ZnSt_2$ (70:30)	StA: $ZnSt_2$ (30:70)	StA: $ZnSt_2$ (70:30)	StA: $ZnSt_2$ (30:70)
Вязкость, кПа·с, при 1.5 с ⁻¹	90.9	91.4	137.2	155.3
Пластичность, усл. ед	0.30	0.28	0.15	0.14
Минимальный крутящий момент, M _L , дН·м	1.8	1.7	5.3	7.1
Максимальный крутящий момент, M _H , дН·м	26.2	26.1	29.7	32.7
Время начала вулканизации, t _s , мин	1.6	1.9	0.6	0.5
Время достижения оптимума вулканизации, t ₉₀ , мин.	28.2	28.6	67	69
Условное напряжение, МПа при удлинении 100, %	4.9	4.0	3.3	3.1
Условная прочность при растяжении, МПа	21.9	23.0	19.3	19.6
Относительное удлинение при разрыве, %	305	358	558	516
Соппротивление раздиру, кН/м	23.9	24.7	25.2	24.7
Гистерезисные потери, tg δ	0.19	0.18	0.25	0.25
Твёрдость, усл.ед.	63	62	69	73
Эластичность, %	33	31	38	38

Из приведенных вулканизационных характеристик можно видеть, что в смесях, наполненных техническим углеродом (табл. 3), введение композиции StA: $ZnSt_2$ снижает время достижения оптимума вулканизации в большей степени, чем индивидуальные добавки. В смесях, наполненных коллоидной кремнекислотой, введение как индивидуальных добавок, так и их сочетания практически не влияет на изменение показателей оптимума и индукционного периода вулканизации.

Изучив физико-механические показатели резин, наполненных как техническим углеродом, так и белой сажей, можно отметить, что введение композиции добавок StA: $ZnSt_2$ (70:30) увеличивает условное напряжение при удлинении 100%, условную прочность при растяжении

в большей степени, чем индивидуальные добавки.

Следует отметить, что при сравнении влияния добавок на каучуки общего назначения [5] сохранилась тенденция снижения вязкости в большей степени для смесей с кремнекислотным наполнителем. Сравняя влияние добавок на физико-механические показатели резин в смесях на основе растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК и этиленпропиленового СКЭПТ с наполнителями разной природы можно отметить незначительное влияние добавок в случае саженосаженных смесей и некоторое улучшение показателей прочности при введении отдельных добавок в смеси с кремнекислотным наполнителем.

По результатам оценки комплекса технологических и упруго-прочностных свойств смесей с техническим углеродом на основе ДССК [5] наиболее эффективны добавки стеарата и олеата цинка, в смесях на основе СКЭПТ – добавки этаноламида стеариновой кислоты и стеарат цинка. В смесях с кремнекислотой как для ДССК, так и для СКЭПТ наиболее эффективными оказались добавки этаноламида стеариновой кислоты и стеарат цинка.

Таким образом, можно говорить о различной степени активности добавок с полярным и неполярным наполнителями. В смесях, наполненных техническим углеродом добавки, главным образом, изменяют технологические свойства, а в смесях, наполненных коллоидной кремнекислотой, существенно изменяются как технологические, так и упруго-прочностные свойства. Причем более сильное влияние добавок на изменение технологических и упруго-прочностных свойств отмечено в смесях с белой сажей. Кроме

того, обнаружено, что применение бинарных систем ТАД оказывает большее влияние на реологические, вулканизационные и упруго-прочностные свойства резиновых смесей и их вулканизатов, особенно наполненных техническим углеродом, по сравнению со смесями, содержащими эти добавки по отдельности. В смесях, наполненных белой сажей сочетание добавок практически не изменяет свойства смесей в сравнении с действием этих добавок по отдельности.

Учитывая полученные результаты, касающиеся влияния ТАД на свойства рассмотренных каучуков общего [5] и специального назначения, полученных методом растворной полимеризации, представляет дальнейший интерес изучение действия добавок в эмульсионных каучуках, уже содержащих некоторые ПАВ в качестве эмульгаторов, а также уточнение степени влияния технологических активных добавок на динамические и другие эксплуатационные свойства резин.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гришин Б.С., Ельшевская Е.А., Писаренко Т.И. Применение поверхностно-активных веществ для улучшения перерабатываемости резиновых смесей. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. 56 с.
2. Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 972 с.
3. Генкина Ю.М. Этилен-пропиленовые каучуки KELTAN – новые технологии, отвечающие современным требованиям // Каучук и резина. 2010. № 2. С. 8–11.
4. Рахматуллина А.П. Композиции на основе олеохимических поверхностно-активных веществ в технологиях синтеза и переработки карбоцепных эластомеров : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2009. С. 44–45.
5. Ситникова Д.В., Буканов А.М. Влияние технологических добавок на свойства резин на основе растворного бутадиен-стирольного каучука // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 5. С. 143–146.