

УДК 678.068

С. Н. Каюшников, заместитель генерального директора (ОАО «Белшина»);
Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой (БГТУ);

Ж. С. Шашок, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);

К. В. Вишневский, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)

СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ С РАЗЛИЧНЫМИ АКТИВАТОРАМИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Исследовано влияние различных активаторов вулканизации на свойства ненаполненных эластомерных композиций на основе синтетических полиизопренового и маслonaполненного бутадиен-стирольного каучуков. Определены пластоэластические и релаксационные свойства, а также стойкость к подвулканизации и кинетика вулканизации резиновых смесей с традиционными и композиционными активаторами вулканизации. В качестве композиционного активатора вулканизации использовался «Вулкатив-ФЦ», особенностью которого является пониженное содержание оксида цинка и наличие в его составе насыщенных жирных кислот. Установлена взаимосвязь упруго-прочностных свойств вулканизатов с типом и количественным содержанием применяемого активатора.

Influence of various vulcanization activators on properties of unfilled elastomeric compositions based on synthetic polyisoprene and oil-extended butadiene-styrene rubbers is investigated. Plastoelastic and relaxation properties, and also scorching resistance and kinetics of curing of rubber mixes with traditional and composite vulcanization activators are defined. As the composite vulcanization activator "Vulkativ-ФЦ" was used. Its feature is the lowered content of zinc oxide and presence in the composition saturated fatty acids. The correlation of elastic and strength properties of vulcanizates with type and containing of the applied activator is established.

Введение. Вулканизация резиновых смесей на основе ненасыщенных каучуков серой и ускорителями без активаторов не дает возможности получать резины с необходимым комплексом технических свойств. Применение активаторов вместе с ускорителями позволяет оказывать влияние не только на сам технологический процесс вулканизации, но и на структуру резины. Помимо значительного увеличения скорости сшивания в главном периоде с сохранением или увеличением индукционного периода наблюдается увеличение плотности сшивки вулканизата, снижение сульфидности поперечных связей, способствующее увеличению стойкости резин к воздействию повышенных температур [1].

Активаторами являются как неорганические, так и органические химические соединения, которые используются для активации и обеспечения полной эффективности органических ускорителей. Среди неорганических активаторов наиболее широко применяется оксид цинка (оксиды свинца и магния также применяются, но значительно реже), а среди органических активаторов – стеариновая кислота [2–3].

Уже при изготовлении смесей сера, ускорители и жирные кислоты сорбируются на поверхности дисперсных частиц оксида цинка. В результате взаимодействия этих компонентов смеси друг с другом возникают, с одной стороны действительные агенты вулканизации (ДАВ), а с другой – соли жирных кислот, которые являются

поверхностно-активными веществами (ПАВ) для исследуемой системы. Дисперсные частицы ДАВ, сформировавшиеся у поверхности оксида цинка, приобретают кинетическую стабильность, адсорбируя молекулы ПАВ, и постепенно диспергируются (солюбилизируются) в массе каучука. Поверхностный слой ПАВ улучшает также совместимость действительного агента вулканизации с каучуком и способствует адсорбции каучука на поверхности дисперсных частиц ДАВ [4].

В связи с этим актуальной проблемой является использование в составе резиновых смесей композиционных активаторов, содержащих одновременно комбинацию первичного и вторичного активатора. В то же время дефицитность оксида цинка и некоторое его негативное влияние на окружающую среду требует разработки рецептур резиновых смесей, содержащих пониженную дозировку основного активатора вулканизации.

Основная часть. Цель данной работы – определение влияния композиционного активатора вулканизации «Вулкати́ва-ФЦ» при частичной или полной замене оксида цинка на технологические и технические свойства модельных резиновых смесей на основе СКИ-3 и СК(М)С-30АРКМ-15. Объектами исследования являлись ненаполненные эластомерные композиции, содержащие оксид цинка и «Вулкатив-ФЦ» в индивидуальном виде и в соотношении 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3. Общая дозировка активаторов вулканизации составляла 5,0 мас. ч. на

100 мас. ч. каучука. Особенностью композиционного активатора «Вулкатив-ФЦ» является пониженное содержание оксида цинка, наличие в составе насыщенных жирных кислот, усиливающих активирующее и диспергирующее влияние (ТУ 2294 001-31273447-2010).

Одним из важнейших методов оценки технологических свойств резиновых смесей является определение их вязкости по Муни [5]. В табл. 1 представлены результаты исследования ненаполненных резиновых смесей на вискозиметре MV 2000.

Таблица 1

Вязкость по Муни ненаполненных резиновых смесей

Активаторы вулканизации	Резиновая смесь на основе / Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	
	СКИ-3	СК(М)С-30 АРКМ-15
Оксид цинка	8,1	28,2
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (3 : 1)	9,2	29,9
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (1 : 1)	8,7	30,8
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (1 : 3)	8,4	30,9
«Вулкатив-ФЦ»	10,0	29,5

Из представленных данных видно, что замена оксида цинка на новый активатор вулканизации приводит к некоторому увеличению вязкости по Муни резиновых смесей на основе исследуемых каучуков. Так, для смеси на основе СКИ-3, содержащей только оксид цинка, показатель вязкости равен 8,1 усл. ед. Муни, а для смесей с преобладающим содержанием нового активатора значение вязкости по Муни составляет 10,0 усл. ед. Муни. Аналогичная зависи-

мость выявлена и для эластомерных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука СК(М)С-30 АРКМ-15. Такой характер изменения вязкости по Муни резиновых смесей, вероятно, может быть обусловлен особенностями взаимодействия поверхности вводимого компоматрицей и ингредиентами, входящими в состав резиновой смеси.

Определение вязкости по Муни резиновых смесей оказывается не всегда достаточным для установления всех особенностей переработки эластомерных композиций, поэтому применяют дополнительно релаксационные показатели. Специфику переработки каучуков и резиновых смесей определяют их вязкоупругие свойства проявляющиеся в развитии высокоэластических деформаций, нарастающих до максимума и реализующих структурную релаксацию напряжений [6].

Установление зависимостей изменения релаксаций напряжений исследуемых эластомерных композиций от состава активаторов проводили на вискозиметре MV 2000, который в течение минуты после остановки ротора фиксировал показания остаточного крутящего момента через небольшие промежутки времени. На основании полученных данных, рассчитывается коэффициент релаксации (K_p), являющийся критерием оценки перерабатываемости каучуков и резиновых смесей (табл. 2).

Тангенс угла наклона касательной к графику релаксации через 1 с после остановки ротора ($\text{tg } \alpha'$) или наклон кривой релаксации в логарифмических координатах (α), является мерой скорости релаксации. На наклон кривой релаксации могут оказывать влияние особенности синтеза, молекулярно-массовое распределение, разветвление, средняя молекулярная масса, микроструктура полимера, содержание наполнителей, размер их частиц, содержание добавок, метод смешения и др. [3, 6, 7].

Таблица 2

Показатели релаксации напряжений исследуемых резиновых смесей

Активаторы вулканизации	Резиновая смесь на основе / Показатели релаксации резиновых смесей			
	СКИ-3		СК(М)С-30АРКМ-15	
	$\text{tg } \alpha'$	$K_p, \%$	$\text{tg } \alpha'$	$K_p, \%$
Оксид цинка	-1,158	79,0	-0,754	55,3
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (3 : 1)	-1,182	79,1	-0,688	54,8
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (1 : 1)	-1,206	80,1	-0,644	54,7
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (1 : 3)	-1,201	79,6	-0,667	54,4
«Вулкатив-ФЦ»	-1,217	84,0	-0,657	54,3

Из таблицы видно, что при увеличении содержания нового активатора в эластомерных композициях на основе СК(М)С-30АРКМ-15 коэффициент релаксации практически не изменяется (различие для композиций, содержащих оксид цинка и «Вулкатив-ФЦ», составляет около 1%). В то же время для резиновых смесей на основе СКИ-3 выявлено, что применение в индивидуальном виде композиционного активатора способствует облегчению релаксационных процессов, протекающих в эластомерной матрице. Так, значение коэффициента релаксации для резиновой смеси, содержащей промышленный активатор вулканизации, составляет 79,0%, а для смеси с исследуемым активатором $K_p = 84,0\%$. Об увеличении скорости релаксации напряжений также свидетельствует изменение тангенса угла наклона кривой релаксации. В данном случае для композиции с оксидом цинка $\text{tg } \alpha' = -1,158$, а для смеси с композиционным активатором $-1,217$.

Анализ полученных данных позволяет предполагать, что незначительное увеличение вязкости по Муни резиновых смесей на основе СКИ-3 и СК(М)С-30 АРКМ-15 при введении активатора «Вулкатив-ФЦ» не приводит к ухудшению перерабатываемости эластомерных композиций, поскольку не наблюдается значительного изменения релаксационных показателей, характеризующих специфические особенности технологических свойств каучуков и резиновых смесей.

При переработке эластомерных композиций важной характеристикой является стойкость резиновых смесей к преждевременной вулканизации или скорчинг. Величина индукционного периода зависит от состава смеси и вулканизирующей системы, температурных параметров технологических процессов, а также режимов механического нагружения. Для количественной оценки склонности резиновых смесей к подвулканизации используются показатели начала (t_5) и скорости подвулканизации (Δt) [8]. В табл. 3 приведены результаты исследований склонности к преждевременной подвулканизации эластомерных композиций, содержащих различные активаторы вулканизации.

На основании полученных результатов выявлено, что использование композиционного активатора вулканизации в составе эластомерных композиций способствует повышению стойкости к подвулканизации резиновых смесей. Следует отметить, что для резиновых смесей на основе СКИ-3, содержащих различные комбинации активаторов, изменение скорости подвулканизации незначительно по сравнению с композицией на основе СК(М)С-30 АРКМ-15. В данном случае основным фактором, снижающим стойкость резиновых смесей к подвулканизации, является природа полимера. Синтетические изопреновые каучуки типа СКИ-3 имеют большую неопределенность по сравнению с бутадиен-стирольными каучуками, что, в свою очередь, способствует увеличению скорости сшивания макромолекул каучука. В то же время результаты исследований показали, что с увеличением содержания активатора «Вулкатив-ФЦ» в составе резиновых смесей на основе СК(М)С-30 АРКМ-15 скорость подвулканизации уменьшается в 1,2–1,5 раза.

Такой характер изменения свойств композиций, вероятно, связан с процессами образования действительного агента вулканизации в котором участвуют вулканизирующий агент, ускорители и активаторы вулканизации. В связи с тем, что содержание цинка в композиционном активаторе меньше, чем при использовании только оксида цинка, а также ввиду сложного состава исследуемого ингредиента, возможно, что при температуре проведения испытания скорость взаимодействия всех компонентов вулканизирующей системы меньше, чем в случае использования традиционных активаторов вулканизации.

Помимо основного процесса образования поперечных связей в результате взаимодействия полимера с вулканизирующим агентом происходят и побочные процессы – циклизации и модификации полимерных цепей, перегруппировки образовавшихся вулканизационных связей, термической и окислительной деструкции цепей полимера и вулканизационных связей [2].

Таблица 3

Склонность к подвулканизации исследуемых резиновых смесей

Активаторы вулканизации	Резиновая смесь на основе / Показатели релаксации резиновых смесей			
	СКИ-3		СК(М)С-30АРКМ-15	
	$\text{tg } \alpha'$	$K_p, \%$	$\text{tg } \alpha'$	$K_p, \%$
Оксид цинка	-1,158	79,0	-0,754	55,3
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (3 : 1)	-1,182	79,1	-0,688	54,8
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (1 : 1)	-1,206	80,1	-0,644	54,7
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (1 : 3)	-1,201	79,6	-0,667	54,4
«Вулкатив-ФЦ»	-1,217	84,0	-0,657	54,3

Вулканизация является завершающим процессом производства резиновых изделий, во многом определяющим их поведение при эксплуатации [6]. Определение кинетических параметров вулканизации позволяет оценить влияние различных ингредиентов на изменение свойств эластомерных композиций в процессе формирования пространственной сетки вулканизата.

В табл. 4 приведены результаты исследования кинетики вулканизации резиновых смесей.

Результаты исследований показали, что при введении композиционного активатора в резиновые смеси на основе СКИ-3 в соотношении оксид цинка : «Вулкатив-ФЦ» 3 : 1 и 1 : 1 практически не наблюдается изменений кинетики вулканизации. При использовании нового активатора в индивидуальном виде в составе эластомерных композиций оптимальное время вулканизации сокращается по сравнению с резиновой смесью, содержащей оксид цинка, в 1,17 раза. Известно [3], что наибольшую активность взаимодействия с компонентами вулканизирующей системы оксид цинка проявляет, находясь в растворимой форме, в виде солей жирных кислот. В связи с тем, что в композиционном активаторе вулканизации оксид цинка находится совместно с жирными насыщенными кислотами, то, вероятно, это и способствует переходу при температуре вулканизации окси-

да цинка в растворимую форму, обеспечивающую более высокую скорость процесса структурирования.

Для смесей на основе СК(М)С-30 АРКМ-15 наблюдается аналогичная зависимость изменения кинетических параметров вулканизации, что и для смесей на основе полиизопренов при введении комбинации активаторов в тех же соотношениях. Однако при дальнейшем увеличении содержания «Вулкатива-ФЦ» в резиновой смеси оптимальное время вулканизации несколько увеличивается (в 1,04–1,07 раза) и наблюдается снижение скорости вулканизации. В данном случае уменьшение содержания оксида цинка в составе эластомерной композиции приводит к замедлению процесса структурирования, что возможно связано, прежде всего, с малоснаполненностью каучука и особенностями взаимодействия компонентов, входящих в состав вулканизирующей системы, а именно ускорителей и активаторов вулканизации.

Активаторы вулканизации оказывают влияние не только на кинетику вулканизации резиновых смесей, но и на упруго-прочностные свойства резин за счет изменения плотности шивки вулканизата и сульфидности поперечных связей [1]. В табл. 5 приведены основные упруго-прочностные показатели исследуемых резин.

Таблица 4

Оптимальное время вулканизации (t_{90}) и скорость вулканизации (tRh) исследуемых резиновых смесей

Активаторы вулканизации	Резиновая смесь на основе			
	СКИ-3		СК(М)С-30АРКМ-15	
	t_{90} , мин	tRh , мин ⁻¹	t_{90} , мин	tRh , мин ⁻¹
Оксид цинка	14,50	1,48	45,15	0,70
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (3 : 1)	14,53	1,49	43,23	0,73
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (1 : 1)	14,54	1,47	44,83	0,65
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (1 : 3)	13,98	1,52	47,11	0,45
«Вулкатив-ФЦ»	12,39	1,43	48,18	0,43

Таблица 5

Условная прочность при растяжении (f_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) исследуемых резин

Активаторы вулканизации	Резиновая смесь на основе			
	СКИ-3		СК(М)С-30АРКМ-15	
	ϵ_p , %	f_p , МПа	ϵ_p , %	f_p , МПа
Оксид цинка	890	18,6	530	1,9
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (3 : 1)	900	17,9	490	1,8
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (1 : 1)	950	17,6	480	1,8
Оксид цинка: «Вулкатив-ФЦ» (1 : 3)	965	16,5	480	1,5
«Вулкатив-ФЦ»	980	14,5	500	1,5

Из таблицы видно, что увеличение содержания в составе резиновых смесей на основе исследуемых каучуков нового композиционного активатора приводит к снижению условной прочности при растяжении резин. При этом следует отметить, что в случае введения комбинации оксид цинка : «Вулкатив-ФЦ» в соотношениях 3 : 1 и 1 : 1 значение данного показателя находится в пределах погрешности допустимых ГОСТ 270-75 [9]. Для вулканизатов на основе СКИ-3 выявлено улучшение эластических свойств при применении «Вулкатива-ФЦ». Так, для резин с оксидом цинка показатель относительного удлинения при разрыве равен 890%, а для резины с исследуемым активатором – 980%. В то же время для вулканизатов на основе СК(М)С-30 АРКМ-15 не установлено четкой зависимости изменения относительного удлинения при разрыве от содержания композиционного активатора в составе эластомерной композиции. Такой характер изменения свойств резин на основе используемых каучуков при введении «Вулкатива-ФЦ», вероятно обусловлен не только особенностями строения эластомерной матрицы, но и различиями структуры поперечного вулканизата, а именно плотностью поперечной сшивки и энергией образующихся связей между макромолекулами каучука.

Заключение. Таким образом, на основании полученных результатов установлено, что введение композиционного активатора вулканизации «Вулкатив-ФЦ» в резиновые смеси на основе СКИ-3 и СК(М)С-30 АРКМ-15 в комбинациях с оксидом цинка в соотношении 1 : 1 и 1 : 3 позволяет получать резиновые смеси и вулканизаты, не уступающие по свойствам эластомерным композициям, содержащим традиционный активатор – оксид цинка. Снижение содержания дорогостоящего и экологически не

безопасного компонента в составе резиновых смесей может способствовать повышению рентабельности продукции и уменьшению загрязнения окружающей среды.

Литература

1. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М.: Химия, 1976. 368 с.
2. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов; под ред. А. Е. Корнева. М.: Истерик, 2009. 504 с.
3. Технология резины: рецептуростроение и испытания / под ред. Дика Дж. С.; пер. с англ. под ред. Шершенева В. А. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
4. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнева В. А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1981. 376 с.
5. Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
6. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
7. Burhin H. G., Spreutels W., Sezna J. Вискозиметр Муни MV 2000: Измерения релаксации по Муни сырых полимеров и компаундированных каучуков // Kautschuk, Gummi, Kunststoffe. 1990. Vol. 43, No. 5. P. 431–436.
8. Каучуки и резиновые смеси. Метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации: ГОСТ 10722–76. Взамен ГОСТ 10722–64; введ. 1.07.76. М.: Изд-во стандартов, 1976. 9 с.
9. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. Взамен ГОСТ 270–64; введ. 01.01.76. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.

Поступила 20.02.2014