

УДК 678.744.32

**Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук**

Белорусский государственный технологический университет

**ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ СТАРЕНИЯ**

Для обеспечения необходимых технологических свойств резиновых смесей и технических характеристик изделий важен правильно осуществленный выбор каучуковой основы. Этилен-пропиленовые каучуки получают все большее распространение в резиновой промышленности благодаря доступности исходного сырья для синтеза, высокому комплексу технических свойств и сравнительно небольшой стоимости резин на его основе ввиду способности принимать в себя большое количество наполнителей и мягчителей. Причем лучшие перспективы роста сохраняются за более «универсальными» тройными сополимерами.

В работе изучены свойства эластомерных композиций на основе различных марок этилен-пропиленовых каучуков, различающихся между собой типом третьего мономера, его содержанием, содержанием пропилена, молекулярно-массовым распределением (ММР), вязкостью. Проведена оценка возможности использования композиций для изготовления уплотнительных изделий, работающих при повышенных температурах в условиях статической деформации.

Установлено, что эластомерные композиции с низким содержанием третьего мономера 2-этилен-5-нонборнена (ЭНБ) и при использовании каучука с третьим мономером дициклопентадиеном (ДЦПД) уступают по уровню относительной остаточной деформации сжатия (ОДС). Это, вероятно, объясняется тем, что при сшивании макромолекул в эластомерной композиции на основе полимеров с высоким содержанием ЭНБ образуется большее количество поперечных связей.

Проведены испытания старения эластомерных композиций в агрессивных средах при температуре 125°C в течение 24 ч. Анализ полученных результатов показал, что прослеживается зависимость между содержанием и типом третьего мономера и стойкостью эластомерной композиции к воздействию тормозных жидкостей.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что для изготовления уплотнительных изделий, эксплуатируемых при повышенных температурах и в агрессивных средах, можно предложить композицию на основе ЭПД каучука марки Keltan 6950 с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств.

**Ключевые слова:** этиленпропиленовый каучук, эластомерная композиция, агрессивная среда, повышенная температура.

**R. M. Dolinskaya, N. R. Prokopchuk**

Belarusian State Technological University

**CHANGES OF THE PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS  
IN DIFFERENT AGINGS**

To ensure the necessary technological properties of rubber compounds and technical characteristics of products, a correctly chosen choice of rubber base is important. Ethylene-propylene rubbers are becoming increasingly common in the rubber industry due to the availability of raw materials for synthesis, a high level of technical properties and a relatively low cost of rubbers based on the ability to absorb a large number of fillers and softeners. And the best growth prospects remain for more “universal” terpolymers. The properties of elastomeric compositions based on different grades of ethylene-propylene rubbers differing in the type of the third monomer, its content, propylene content, molecular weight distribution, viscosity are studied. The possibility of using compositions for the manufacture of sealing products operating at elevated temperatures under conditions of static deformation was evaluated. It has been found that elastomeric compositions with a low content of the third monomer of 2-ethylden-5-nonbornene (ENB) and when using rubber with the third monomer dicyclopentadiene (DCPD) are inferior in relative relative compression deformation (ODS). This is probably due to the fact that when crosslinking macromolecules in an elastomeric composition based on polymers with a high ENB content, more cross-links are formed. The aging of elastomeric compositions in corrosive media at a temperature of 125°C for 24 hours was tested. The analysis of the obtained results showed that the dependence between the content and type of the third monomer, and the resistance of the elastomeric composition to the action of brake fluids, is traced. Based on the obtained results, it can be concluded that for the production of sealing products operated at elevated temperatures and in corrosive environments, it is possible to propose a composition based on EPDM rubber of the Keltan 6950 brand with an improved set of performance properties.

**Key words:** ethylene-propylene rubber, elastomeric composition, aggressive medium, elevated temperature properties.

**Введение.** Для обеспечения необходимых технологических свойств резиновых смесей и технических характеристик изделий важен правильно осуществленный выбор каучуковой основы. В зависимости от условий эксплуатации изделий применяют различные типы каучуков. Этиленпропиленовые каучуки находят широкое применение при изготовлении изделий, эксплуатирующихся в атмосферных условиях, в агрессивных средах в условиях высоких температур (до 150°C). Их используют в производстве рукавов, теплостойких конвейерных лент, формовых и неформовых деталей машин, изоляции кабелей. Этиленпропиленовые каучуки получают все большее распространение в резиновой промышленности благодаря доступности исходного сырья для синтеза, высокому комплексу технических свойств и сравнительно небольшой стоимости резин на их основе из-за способности включать в себя большое количество наполнителей и мягчителей. Причем лучшие перспективы роста объема производства сохраняются за более «универсальными» тройными сополимерами [1].

**Основная часть.** Целью данного исследования является оценка работоспособности резинотехнических изделий, работающих в условиях статической деформации, при повышенных температурах и в различных агрессивных средах.

Объектом исследования выбрана эластомерная композиция на основе этиленпропиленового каучука, предназначенная для изготовления уплотнительных изделий.

Уплотнительные изделия должны быть работоспособны при высоких температурах (до 150°C), устойчивы к воздействию агрессивных сред (кислот и оснований), а резиновая смесь должна обладать хорошими технологическими свойствами.

В настоящее время для изготовления некоторых уплотнительных изделий используется этиленпропиленовый каучук марки СКЭПТ-50, однако он не обеспечивает требуемого уровня физико-механических показателей. Рецепт резиновой смеси, использованный для дальнейших исследований, приведен в табл. 1.

Этиленпропилендиеновые каучуки получают сополимеризацией этилена, пропилена и третьего мономера – диена. Диен вводят для обеспечения возможности серной вулканизации каучука. Третьим мономером может быть дициклопентадиен (ДЦПД), 2-этелиден-5-нонборнен (ЭНБ), гексадиен-1,4-метилтетраинден (ГД) [2].

Для исследований выбраны различные марки этиленпропиленового каучука, отличающиеся между собой типом третьего мономера, его содержанием, содержанием пропилена, ММР, вязкостью [1].

Таблица 1

**Рецепт резиновой смеси на основе этиленпропиленового каучука**

Наименование ингредиентов	Мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
Этиленпропиленовый каучук	100,00
Сера	0,50
Тиурам Д	2,50
N,N'-дитиодиморфолин	1,70
Диэтилдитиокарбамат цинка	3,00
Белила цинковые	5,00
Кислота стеариновая	2,00
Углерод технический П514	70,00
Масло индустриальное И-20А	15,00

Каучук марки СКЭПТ-50 – это каучук, получаемый сополимеризацией этилена, пропилена, дициклопентадиена, с содержанием ДЦПД 6,5%, который характеризуется медленной серной вулканизацией. По соотношению этилена и пропилена он является аморфным и содержит 60% пропилена и 40% этилена. Это каучук с широким ММР, который обеспечивает хорошие технологические свойства и невысокие технические свойства, а также высокую когезионную прочность. Каучук марки Vistalon 2504 – это сополимер этилена с пропиленом с несопряженным диеном ЭНБ, представляющим собой углеводород с двойными связями, расположенными в боковых звеньях молекул. Содержание в каучуке ЭНБ низкое – 3,8%, которое обеспечивает медленный процесс вулканизации, низкую склонность к подвулканизации, высокие эластические свойства. Содержание этилена 55,5% и пропилена 44,5%. Вязкость каучука 25 усл. ед. Муни, которая обеспечит хорошие показатели текучести, легкость в обработке.

Это каучук с широким ММР, который обеспечивает хорошие технологические свойства. Каучук марки Dutral TER4047 – полимер этиленпропиленовый с несопряженным диеном ЭНБ, со средним его содержанием 4,5%. Данное содержание обеспечивает высокие скорость и степень вулканизации. Это аморфный полимер (соотношение этилена 54% и пропилена 46%) с узким ММР и вязкостью 55 усл. ед. Муни, который характеризуется заниженными технологическими свойствами, т. е. плохой обработкой на технологическом оборудовании, но при этом хорошими техническими свойствами.

Каучук марки Keltan 2750 – сополимер этилена с пропиленом или терполимер этих двух мономеров с несопряженным диеном, представляющим собой углеводород с двойными связями, расположенными в боковых звеньях молекул.

Таблица 2

## Характеристики этиленпропиленовых каучуков [3]

Марка каучука	Тип третьего мономера	Вязкость по Муни	Содержание третьего мономера, мас. %	Содержание пропилена, мас. %	ММР
Vistalon 2504	ЭНБ	25	3,8	44,5	Широкое
Dutral TER4047	ЭНБ	55	4,5	46	Узкое
СКЭПТ-50	ДЦПД	52	6,5	60	Широкое
Keltan 2750	ЭНБ	27	7,8	52	Узкое
Vistalon 8700	ЭНБ	76	8	37	Бимодальное
Keltan 6950	ЭНБ	62	9,0	52	Среднее

В качестве третьего мономера, вводимого для облегчения вулканизации в количестве 7,8%, используется этилиденнорборнен. Данное содержание обеспечивает высокую скорость и степень вулканизации, низкое накопление остаточной деформации при сжатии, уменьшение относительного удлинения, уменьшение сопротивления термическому старению, а также увеличение твердости вулканизатов на его основе. Вязкость каучука 27 усл. ед. обеспечивает хорошие литевые свойства, но узкое ММР обуславливает плохие технологические свойства.

Каучук марки Vistalon 8700 – это сополимер этилена с пропиленом и диеном ЭНБ, содержание в каучуке ЭНБ высокое – 8%, которое обеспечивает высокую скорость и степень вулканизации, низкое накопление остаточной деформации при сжатии, уменьшение относительного удлинения, уменьшение сопротивления термическому старению, а также высокую твердость вулканизатов на его основе. Вязкость каучука 76 усл. ед. Муни и соотношение этилена 63% и пропилена 37% обеспечивает высокую прочность при растяжении, высокое сопротивление раздиру, высокую степень наполняемости. Бимодальное ММР обеспечивает превосходное сочетание высоких технических и эксплуатационных характеристик с хорошей способностью к переработке на технологическом оборудовании.

Каучук марки Keltan 6950 – сополимер этилена с пропиленом и этих двух мономеров с несопряженным диеном, представляющим собой углеводород с двойными связями, расположенными в боковых звеньях молекул. В качестве третьего мономера, вводимого для облегчения вулканизации в количестве 9%, используется ЭНБ. Данное содержание обеспечивает очень высокую скорость и степень вулканизации, низкое накопление остаточной деформации при сжатии, уменьшение относительного удлинения, уменьшение сопротивления термическому старению, а также увеличение твердости вулканизатов на его основе. По соотношению этилена и пропилена он является аморфным и содержит 52% пропилена и 48% этилена. Среднее ММР данного каучука обеспечивает хорошие технологические и технические свойства.

В табл. 2 приведена характеристика исследуемых марок ЭПД каучуков.

Опытные образцы эластомерных композиций изготавливали на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при постоянном охлаждении валков, величина зазора между валками во время работы составляла 1,5–2,0 мм, температура резиновой смеси в конце смешения –  $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ , фрикция вальцов 1,27. Вулканизацию проводили в гидравлическом прессе при температуре  $(151 \pm 3)^\circ\text{C}$ .

Физико-механические показатели образцов определяли по методикам соответствующих ГОСТов: условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве по [4]; твердость по Шор А по [5]. Определение стойкости резин к старению при статической деформации, сжатия проводили в соответствии с [6]. Определение стойкости резин к тепловому старению производили согласно [7]. Определение изменения объема и массы образца после воздействия агрессивных сред проводили согласно [8].

Для оценки работоспособности резинотехнических изделий, работающих при повышенных температурах в условиях статической деформации, используется показатель «относительная остаточная деформация сжатия» (ОДС).

Анализ полученных результатов показал (табл. 3), что значения ОДС зависят от степени сшивания макромолекул вулканизата, и как следует из полученных результатов, наибольшая степень сшивания наблюдается у вулканизатов на основе каучуков с высоким содержанием третьего мономера ЭНБ [9].

Таблица 3

## Показатели относительной остаточной деформации сжатия

Марка каучука	Относительная остаточная деформация сжатия при температуре $125^\circ\text{C}$ в течение 24 ч, %
Vistalon 2504	55
Dutral TER4047	39
СКЭПТ-50	45
Keltan 2750	38,5
Vistalon 8700	37,5
Keltan 6950	35

Нами установлено, что эластомерные композиции на базе исследуемых марок каучуков по степени уменьшения показателя ОДС

расположились в ряду: Vistalon 2504 > СКЭПТ-50 > Dutral TER 4047 > Keltan 2750 > Vistalon 8700 > Keltan 6950.

Для оценки работоспособности уплотнительных колец в тормозных жидкостях были проведены испытания образцов на основе каучуков различных марок в среде «Росдот» и «Нева» при температуре 125°C в течение 24 ч (табл. 4).

Таблица 4

**Показатели изменения массы и объема после воздействия тормозных жидкостей**

Марка каучука	Изменение объема после воздействия тормозных жидкостей, %		Изменение массы после воздействия тормозных жидкостей, %	
	Росдот	Нева	Росдот	Нева
Vistalon 2504	-1,7	-2,2	-2,2	-2,2
Dutral TER4047	+2,0	+1,6	-5,1	-1,6
СКЭПТ-50	-3,0	+3,0	-4,8	-1,8
Keltan 2750	-1,5	+1,0	-3,0	-2,1
Vistalon 8700	2,1	2,4	1,9	2,4
Keltan 6950	1,5	+2,0	-1,8	-2,0

На основании представленных в табл. 4 данных прослеживается зависимость между содержанием и типом третьего мономера и стойкостью эластомерной композиции к воздействию тормозных жидкостей.

Наименьшему изменению объема и массы после воздействия тормозных жидкостей «Росдот» и «Нева» подвержены вулканизаты на основе каучука марки Keltan 6950 и Vistalon 8700, что может быть связано с наибольшей степенью сшивки вулканизатов данных каучуков, так как они имеют наибольшее количество третьего мономера ЭНБ (табл. 2, 3).

Таблица 5

**Изменение физико-механических показателей после старения в воздухе**

Марка каучука	Изменение после старения в воздухе	
	относительного удлинения при разрыве, %	твердости, ед. IRHD
Vistalon 2504	-25	+4
Dutral TER4047	-17	+2
СКЭПТ-50	-20	+3
Keltan 2750	-13	+2
Vistalon 8700	-5	0
Keltan 6950	-10	+1

Ввиду того что уплотнительные изделия эксплуатируются при повышенных температурах, были проведены испытания образцов на основе каучуков различных марок при температуре воздуха 125°C в течение 24 ч (табл. 5). Из табл. 5 видно, что показатель «относительное удлинение при разрыве» у вулканизатов на основе исследуемых каучуков изменяется по следующему ряду: Vistalon 8700 < Keltan 6950 < Keltan 2750 < Dutral TER4047 < СКЭПТ-50 < Vistalon 2504. Показатель «твердость» изменяется по такому же ряду.

**Заключение.** В работе изучены свойства различных марок этиленпропилендиенового каучука, различающиеся между собой типом третьего мономера, его содержанием, содержанием пропилена, ММР, вязкостью. Для оценки предполагаемой работоспособности уплотнительных изделий, работающих при повышенных температурах в условиях статической деформации, проведены исследования относительной остаточной деформации сжатия. На основании полученных результатов установлено, что эластомерные композиции с низким содержанием третьего мономера ЭНБ и при использовании каучука с третьим мономером ДЦПД имеют более высокие значения ОДС. Это, вероятно, объясняется тем, что при сшивании макромолекул в эластомерной композиции на основе полимеров с высоким содержанием ЭНБ образуется большее количество поперечных связей.

Проведены испытания старения эластомерных композиций в агрессивных средах «Росдот» и «Нева» при температуре 125°C в течение 24 ч. Анализ полученных результатов показал, что прослеживается зависимость между содержанием и типом третьего мономера и стойкостью эластомерной композиции к воздействию тормозных жидкостей.

Изменение относительного удлинения при разрыве и твердости зависят от степени сшивания макромолекул вулканизата, а наибольшая степень сшивания наблюдается у вулканизатов на основе каучуков с высоким содержанием третьего мономера ЭНБ.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что для изготовления уплотнительных изделий, эксплуатируемых при повышенных температурах и в агрессивных средах, можно предложить композицию на основе ЭПД каучука марки Keltan 6950 с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств.

### Литература

1. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов: учеб. для вузов. М.: Издательство «Эксим», 2009. 504 с.
2. Осошник И. А., Шутилин Ю. Ф., Карманова О. В. Производство резинотехнических изделий. Воронеж: Воронеж. гос. тех. акад., 2007. 972 с.

3. Способ приготовления резиновой смеси на основе этиленпропилендиенового каучука: пат. 2574276/С1 РФ, МПК С 08 С 4/00, С 08 L 23/16, С 08 J 3/28, С 08 К 3/36, С 08 К 5/43 / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, Д. А. Провоторова, А. Е. Митченко; заявитель ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технологический университет»; заявл. 13.10.14; опубл. 10.02.16 // Freepatent [Электронный ресурс]. URL: [http://www.freepatent.ru/images/img\\_patents/2/2574/2574276/patent-2574276.pdf](http://www.freepatent.ru/images/img_patents/2/2574/2574276/patent-2574276.pdf) (дата обращения: 10.01.2016).

4. Резина. Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. Введ. 01.01.76. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.

5. Резина. Метод определения твердости по Шору А: ГОСТ 263–75. Введ. 01.01.77. М.: Изд-во стандартов, 1976. 34 с.

6. Резина. Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия: ГОСТ 9.029–74. Введ. 01.07.75. М.: Изд-во стандартов, 1982. 8 с.

7. Резина. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. Введ. 01.01.75. М.: Изд-во стандартов, 1975. С. 46.

8. Резина. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред: ГОСТ 9.030–74. Введ. 01.01.77. М.: Изд-во стандартов, 1974. 12 с.

9. Новаков, И. А., Новопольцева О. М., Кракшин М. А. Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. М.: Химия, 2000. 240 с.

### References

1. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Eksim Publ., 2009. 504 p.

2. Ososhnik I. A., Shutilin Yu. F., Karmanova O. V. *Proizvodstvo rezinotekhnicheskikh izdeliy* [Manufacture of rubber products]. Voronezh, Voronezh. gos. tekhn. akad. Publ., 2007. 972 p.

3. Kablov V. F., Kejbal N. A., Provotorova D. A., Mitchenko A. E. *Sposob prigotovleniya rezinovoj smesi na osnove jetilenpropilendienovogo kauchuka* [Method of preparation of a rubber compound based on ethylene propylene diene rubber]. Patent RF, no. 2574276/S1, 2016.

4. GOST 270-75. Rubber. Method for determination of elastic-tensile properties. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).

5. GOST 263-75. Rubber. Method for determination of hardness Shore A. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1976. 34 p. (In Russian).

6. GOST 9.029-74. Rubber. Test methods for resistance to ageing under static deformation of compression. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1982. 8 p. (In Russian).

7. GOST 9.024-74. Rubber. Test methods for thermal aging resistance. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1975. P. 46. (In Russian).

8. GOST 9.030-74. Rubber. Test methods for resistance to liquid aggressive media in non-stressed state. Moscow, Izd-vo standartov Publ., 1974. 12p. (In Russian).

9. Novakov, I. A., Novopol'ceva O. M., Krakshin M. A. *Metody ocenki i regulirovaniya plastojelasticheskikh i vulkanizacionnykh svoystv jelastomeroi i kompozicij na ih osnove* [Methods of evaluation and regulation of plastoelastic and vulcanization properties of elastomers and compositions based on them]. Moscow, Khimiya Publ., 2000. 240 p.

### Информация об авторах

**Долинская Раиса Моисеевна** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: [raisa\\_dolinskaya@mail.ru](mailto:raisa_dolinskaya@mail.ru)

**Прокопчук Николай Романович** – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: [pkm@belstu.by](mailto:pkm@belstu.by)

### Information about the authors

**Dolinskaya Raisa Moiseyevna** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [raisa\\_dolinskaya@mail.ru](mailto:raisa_dolinskaya@mail.ru)

**Prokopchuk Nikolai Romanovich** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [pkm@belstu.by](mailto:pkm@belstu.by)

Поступила 09.04.2018