

УДК 678.742.2

Доцент О.В. Карманова, профессор Ю.Ф. Шутилин,
магистрант Ю.А. Пименова
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра технологии переработки полимеров,
тел. (473) 249-92-37

Влияние типа активатора вулканизации на структуру и свойства резин

Рассмотрено влияние типа активатора вулканизации на вулканизационные свойства композиций и упруго-прочностные показатели резин. Установлено, что модификация оксида цинка как основы образования действительных агентов вулканизации приводит к увеличению активных центров вулканизации, обеспечивая увеличение скорости вулканизации каучуков и улучшение физико-механических показателей резин.

The influence of vulcanization activator type on the properties of the compositions and elastic-strength characteristics of rubber was studied. Found that the modification of zinc oxide as the basis of actual formation curing vulcanization agents leads to an increase of vulcanization active centers, providing an increase in the velocity of rubber vulcanization and improvement of physical and mechanical rubber's properties.

Ключевые слова: вулканизация, активатор вулканизации, вулканизационные свойства, физико-механические показатели.

Проблема активации является одной из важнейших в химии и технологии вулканизации. Существующие представления о природе действия активирующих систем при вулканизации базируются на различных точках зрения [1-2]. Помимо отсутствия общей концепции, не выяснены еще многие частные вопросы, например, нет четких данных о роли оксидов металлов в различных по механизму действия вулканизирующих системах и разных по природе эластомеров.

Учитывая, что диффузия представляет собой перенос вещества на молекулярном уровне [1, 3], а в оксиде цинка молекула является лишь гипотетической, его диффузия в резиновой смеси маловероятна.

В то же время, молекулы ускорителей, серы и жирных кислот, диффундируют в резиновой смеси, а формирование локальных концентраций этих компонентов путем их физической и химической адсорбции на поверхности частиц оксида является одним из основополагающих факторов современной теории вулканизации [1-2].

Малая растворимость оксида цинка в сочетании с диффузией в каучуках основных компонентов вулканизирующей системы предполагает образование центров гетерофазной вулканизации [1, 4-6], которые существенно различаются в системах с неодинаковым количеством оксида цинка. В связи с этим проведены исследования влияния содержания основного вещества в пересчете на оксид цинка и степени дисперсности цинковых белил на кинетику вулканизации и свойства композиций на их основе. В образцах цинковых белил торговых марок разных производителей были определены основные физико-химические показатели (табл. 1) и установлено, что содержание оксида цинка колеблется от 99,8 % (БЦОМ, ГОСТ 202-84 - Россия; ZINC OXIDE ACTIVE - Италия) до 86,0 % (марка Б-2).

Физико-химические характеристики цинковых белил различных марок

Шифр	ZnO*, %	Содержание примесей (CaO, MgO, FeO, PbO) %	Отсев на сите №014, %	Δ, %	S, мкм
1	99,8	0,172	-	0,02	30
2	99,8	0,148	-	0,03	30
3	97,5	0,169	-	0,13	40
4	94,7	0,310	0,15	1,8	50
5	89,0	1,210	1,04	4,7	80
6	86,0	4,258	1,21	7,2	90

*Содержание основного вещества в пересчете на ZnO;

Δ - потери массы при прокаливании,

S - степень дисперсности

В ходе испытаний резиновых смесей и резин, изготовленных на основе шести марок цинковых белил, установлено снижение скорости вулканизации с уменьшением содержания полезного вещества в цинковых белилах, что оказывает влияние на структуру пространственной сетки и физико-механические показатели вулканизатов. При этом в резинах с эффективными активирующими системами (99,7-99,8% оксида цинка в белилах) области прочных физических или химических взаи-

модействий чередуются, вероятно, с областями ослабленных межмолекулярных взаимодействий [1, 5, 6]. Это вызывает микронеродное распределение поперечных связей в среде эластомера. В результате активированного сшивания в таких системах формируется более «густая» и прочная сетчатая структура [1, 5] с уменьшенным количеством свободной серы, обеспечивая этим улучшение свойств вулканизатов (табл.2).

Т а б л и ц а 2

Влияние основного вещества на свойства резиновых смесей и резин на основе каучука СКИ-3

Показатели	Содержание основного вещества ZnO, %					
	99,8	99,7	97,5	94,7	89,0	86,0
M _v , усл. ед.	50,4	52,5	56,7	52,5	54,6	56,7
τ ₉₀ , мин (190°C)	1,7	1,7	1,9	1,9	2,0	2,1
M ₃₀₀ , МПа	13,9	13,7	13,3	13,0	12,8	9,5
f _p , МПа	22,0	21,1	18,8	18,2	18,1	14,7
ε, %	460	470	440	440	425	395
B, кН/м	66,7	59,9	45,1	38,5	35,6	27,1
H _A , усл. ед.	37	39	37	37	36	36
E, %	61	58	58	59	60	57
N, тыс. циклов	9,4	9,5	9,3	9,2	70	6,2
S _{св.} , %	0,24	0,28	0,41	0,30	0,34	0,38
n _{эф.} · 10 ⁻¹⁹ , см ⁻³	7,4	7,4	7,3	7,1	6,3	6,0

Авторами [1-2] отмечено, что при недостатке оксида цинка протекают реакции, направленные преимущественно на образование внутрициклических сульфидов и меньшего количества полисульфидных поперечных связей. Это согласуется с данными табл. 2 – при достаточно высоком содержании оксида цинка

(6 мас.ч. по рецепту), но недостаточном его количестве (как химически чистого вещества), способном вступать в эффективное взаимодействие, свойства композиций ухудшаются. Снижение устойчивости резин к действию многократного растяжения пропорционально снижению доли оксида цинка в белилах, что

связано с увеличением количества макродефектов сетки вулканизатов, которые могут возникнуть как из-за наличия нерастворяющихся частиц минеральных примесей, так и из-за увеличения размеров частиц самих цинковых белил.

Из литературных источников [6-8] и производственного опыта известно несколько способов физико-химической модификации серных вулканизирующих систем различного состава. Это затрагивает одновременно как проблемы улучшения диспергируемости ингредиентов в резиновых смесях [6, 9-10], взаимноактивации компонентов, образования активных комплексов и новых химических соединений [5, 8], так и вопросы совершенствования выпускных форм порошкообразных компонентов и улучшения экологической си-

туации в подготовительных цехах [6-8]. Создание активирующих комплексов путем модификации цинковых белил с различным содержанием оксида цинка может обеспечить новые свойства композициям на их основе.

Увеличение удельной поверхности цинковых белил, а, следовательно, и активных центров, на которые в процессе вулканизации адсорбируется сера и ускорители, образуя ДАВ, можно добиться некоторыми технологическими приемами. Модификация цинковых белил путем их механического измельчения с последующим определением степени перетирала привела к улучшению качества резин (рис. 1), вероятно, вследствие образования большего количества частиц ДАВ.

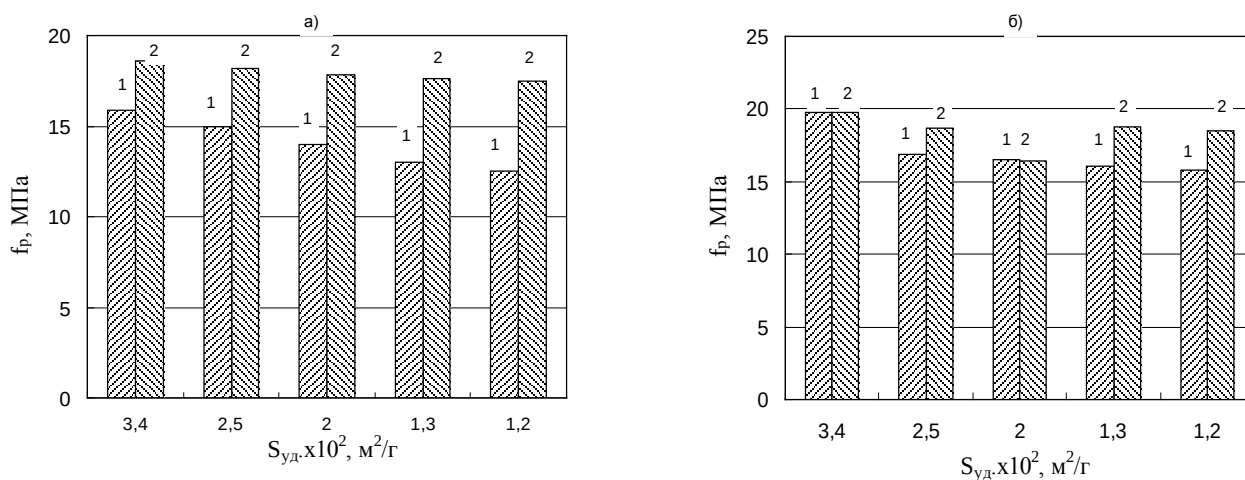


Рис. 1. Зависимости изменения условной прочности при разрыве от удельной поверхности цинковых белил $S_{уд}$: а – протекторная резина, б – брекерная резина, 1 – исходные цинковые белила, 2 – после измельчения.

Исследование свойств протекторных, брекерных резин и резин обкладки транспортных лент показало, что изменение степени дисперсности белил не влияет на скорость вулканизации композиций, и, скорее всего, на скорость реакций образования ДАВ. Однако измельчение менее 30 мкм обусловило снижение физико-механических показателей исследуемых резин, что обусловлено, вероятно, качественным переходом реакций с участием ДАВ от гетерогенного к гомогенному типу.

Принимая во внимание, что оксид цинка не является молекулярным кристаллом и не может образовывать с ускорителями и серой эвтектических смесей и твердых растворов принимают [1, 6], что в процессе приготовления резиновой смеси оксид цинка взаимодей-

ствует прежде всего с жирной кислотой. Особенности изменения структуры композиций и их составных частей, вызванные различиями в условиях модификации содержащих их цинковых белил, были оценены количественно и качественно при исследовании свойств смесей и физико-механических показателей вулканизатов.

Поскольку оксид цинка в процессе приготовления резиновой смеси взаимодействует, прежде всего, со стеариновой кислотой, был изучен характер изменения механизма формирования ДАВ и структуры пространственной сетки резин при модификации цинковых белил путем сплавления белил со стеарином.

Свойства композиций, содержащих активаторы вулканизации в виде сплавов приведены в табл. 3.

Свойства резиновых смесей и резин на основе СКИ-3 с цинковыми белилами марки БЦОМ (№1, содержание ZnO 99,8 %)

Показатели	Смесь ZnO и стеарина	Сплав, 70 °С		Сплав, 110 °С	
		24 ч	72 ч	24 ч.	72 ч.
M_v , усл. ед.	50,4	54,6	42,0	50,4	44,1
M_{min} , Н dm	5,2	7,5	3,5	7,8	3,2
M_{max} , Н dm	29,2	28,0	20,6	29,3	20,1
M_{90} , Н dm	26,8	26,0	18,9	27,2	18,4
τ_{90} , мин	1,7	1,7	1,7	1,7	1,9
$S_{св.}$, %	0,24	0,25	0,17	0,24	0,10
$n_{эф.} \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	7,4	7,1	5,1	7Д	5,9
M_{300} , МПа	13,9	13,5	7,4	13,0	8,1
f_p , МПа	22,0	21,0	13,5	17,1	14,0
ϵ , %	460	445	437	460	423
B , кН/м	66,6	31,0	12,1	46,8	15,8
E , %	37	36	32	34	30
H_A , усл. ед.	61	59	61	61	65
N , тыс. циклов	9,4	10,6	13,2	8,9	10,7

Анализ показал, что вязкость резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 имеет тенденцию к снижению при увеличении времени сплавления, независимо от температуры процесса. Отмечено повышение вулканизационной активности цинковых белил с пониженным содержанием основного вещества при использовании последних в составе сплавов. Также отмечено улучшение качества вулканизатов.

Установлен факт улучшения прочностных показателей резин, связанный с формированием во время приготовления сплава и начала процесса вулканизации промежуточных комплексов оптимального строения и активности, что обуславливает в дальнейшем (на последних стадиях вулканизации) эффективное использование серы.

Общий анализ экспериментальных данных позволил определить время механического воздействия на системы, обеспечивающее проведение регулируемой модификации цинковых белил. Обнаруженные сходства в характере изменения основных свойств композиций с модифицированными различными способами белилами позволили выдвинуть гипотезу о существовании «предшественников» ДАВ, представляющих собой комплексы с одним или несколькими фрагментами жирной кислоты. Количество фрагментов жирной кислоты определяется временем предварительной обработки системы «оксид цинка : стеариновая кислота» и, соответственно, степенью химических превращений компонентов в ней.

В результате сшивания в таких системах формируется оптимальная сетчатая структура, обеспечивающая вулканизатам лучшие технические свойства. Проведенные исследования позволяют уточнить механизм взаимодействия компонентов вулканизирующей группы в присутствии различных активаторов и систем в ходе образования ДАВ и оценить возможность применения модифицированных цинковых белил с пониженным содержанием полезного вещества.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Донцов, А. А. Применение твердых растворов оксидов металлов в качестве активаторов процесса вулканизации резиновых смесей [Текст] / А. А. Донцов, В. А. Шершнева, В. Д. Юловская и др. // Материалы конференции «Качество и ресурсосберегающая технология в резиновой промышленности» - Ярославль: ЯПИ, 1991. – С. 171.
- 2 Ghosh, P. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model [Text] / P. Ghosh, S. Katore, P. Patkar et al // Rubber chem. technol. – 2003. - № 76 - P. 592-693.
- 3 Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров [Текст]: монография / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад, 2003. – 871 с.

4 Карманова, О. В. Особенности формирования структуры вулканизатов [Текст] / О. В. Карманова, В. В. Калмыков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8. – № 2. – С. 112-116.

5 Шершнева, В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 [Текст] / В.А. Шершнева // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 31-36.

6 Мухутдинов, А. А. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технология производства шин [Текст] / А. А. Мухитдинов, А. А. Нелюбин, Р. С. Ильясов и др.. – Казань: Фэн, 1999. – 400 с.

7 Пучков, А. Ф. Возможности создания Диспрактола I полифункционального действия [Текст] / А. Ф. Пучков, В. Ф. Каблов, Е. В. Талби // Тезисы XIII международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырьё. Материалы. Технологии». – 2007. – С. 142-143.

8 Пат. 2103284 Российская Федерация, МКП7 С 08L9/00, C08K3/22, C08K5/09, C08K5/3412, C08K5/43. Активатор вулканизации резиновых смесей на основе ненасыщенных каучуков [Текст] / Пучков А. Ф., Каблов В. Ф., Туренко С. В., Талби Е. В.; заявитель и патентообладатель: Волгоградский государственный технический университет. – № 95108169/04; заявл. 15.03.2006; опубл. 27.01.98.

9 Минуленко, Л. И. Активаторы вулканизации [Текст] / Минуленко Л. И., Бояркина Н. А., Заикина Л. Е. // Сырьё и материалы для производства РТИ. – 2001. – №3. – С. 17–22.

10 Guzman, M. Zinc oxide versus magnesium oxide revisited. Part 2. [Text] / M. Guzman, B. Vega, N. Agullo et al // Rubb. chem. techn. 2012. – V.85. – № 1. – P. 56-67.

REFERENCES

1 Dontsov, A. A. Application of solid solutions of metal oxides as activators of the vulcanization process of rubber compounds [Text] / A.A. Dontsov, V. A. Shershnev, V. D. Yulovskaya et al // Proceedings of the conference "Quality and

alternative technology in the rubber industry" – Yaroslavl: YPI, 1991. – P. 171.

2 Ghosh, P. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model [Text] / P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar et al // Rubber chem. technol. – 2003. – № 76 – P. 592-693.

3 Shutilin, Y. F. Handbook on properties and applications of elastomers [Text]: monograph / Y. F. Shutilin. – Voronezh: Voronezh. state. technological. academy, 2003. – 871 p.

4 Karmanova O. V. Peculiarities of the vulcanizates structure [Text] / O. V. Karmanova, V. V. Kalmykov // Condensed medias and interphase boundaries. – 2006. – V. 8. – №2. – P. 112-116.

5 Shershnev, V. A. Development of representations about the role of activators sulfur cured hydrocarbon elastomers. Part 1 [Text] / V.A. Shershnev // Caoutchouc and rubber. – 2012. – №1. – P. 31-36.

6 Mukhutdinov, A. A. Ecological aspects of ingredient's modifications and technology of tires production [Text] / A.A. Mukhitdinov, A. A. Nelyubin, R. S. Ilyasov et al. – Kazan: Fen, 1999. – 400 p.

7 Puchkov, A. F. The possibility of creating Dispraktol I with multifunctional action [Text] / A. F. Puchkov, V. F. Kablov, E. V. Talbi // Proceedings of XIII International scientific-practical conference "Rubber industry. Raw materials. Technology. " – 2007. – P. 142-143.

8 Pat. 2103284 Russian Federation, МКП7 S 08L9/00, C08K3/22, C08K5/09, C08K5/3412, C08K5/43. The vulcanization's activator of rubber compounds based on the non-saturated rubbers [Text] / Puchkov A. F., Kablov V. F., Turenko S. V., Talbi E. V.; applicant and patentee: Volgograd state technical university. – № 95108169/04; appl. 03/15/2006, publ. 27.01.98.

9 Minulenko, L. I. Vulcanization activators [Text] / Minulenko L. I., Boyarkina N. A., Zaikina L. E. // Raw materials for the production of rubber. – 2001. – № 3. – P. 17-22.

10 Guzman, M. Zinc oxide versus magnesium oxide revisited. Part 2. [Text] / M. Guzman, B. Vega, N. Agullo et al // Rubb. chem. techn. 2012. – V. 85. – №1. – P. 56-67.