

УДК 678.028.2

Профессор О.В. Карманова, доцент Л.В. Попова,
соискатель О.В. Пойменова

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров
тел. (473) 249-92-37

E-mail: luba030883@yandex.ru

зам. директора по научной работе Ю.К. Гусев
(ФГУП «ВНИИСК»)

E-mail: vniisk@vniisk.cplus.ru

Professor O.V. Karmanova, associate Professor L.V. Popova,
competitor O.V. Poimenova

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of chemistry and chemical technology organic compounds and polymer processing.

phone (473) 249-92-37

E-mail: luba030883@yandex.ru

deputy director for science Yu.K. Gusev

(Federal State Unitary Enterprise "VNIISK")

E-mail: vniisk@vniisk.cplus.ru

Создание активизирующих систем для эффективной вулканизации эластомеров

Creating activating systems for the efficient vulcanization of elastomers

Реферат. Представлены результаты исследования вулканизации полидиенов в присутствии композиционных активаторов вулканизации. Рассмотрена роль активаторов вулканизации в образовании действительных агентов вулканизации и формировании пространственной структуры вулканизатов. Показано, что для повышения эффективности серной вулканизации необходимо применение цинксодержащих активаторов вулканизации с развитой поверхностью и/или способных к равномерному диспергированию в среде каучука. Разработаны активизирующие системы серной вулканизации эластомеров в виде сплавов оксида цинка с жирными кислотами и их производными, модифицированные галогенсодержащими соединениями. Опытные активаторы вулканизации испытаны в рецептуре резиновых смесей на основе бутадиен-стирольного каучука. Изучено влияние активаторов вулканизации на свойства резин при полной замене оксида цинка и стеариновой кислоты, в том числе с уменьшением доли активаторов вулканизации в рецептуре резиновых смесей. Выявлено, что при изготовлении резиновых смесей улучшается диспергирование порошкообразных ингредиентов, отмечено отсутствие шубления и залипания резиновых смесей к валкам, улучшается внешний вид получаемых полуфабрикатов. Установлено, что использование опытных активаторов вулканизации обеспечивает повышение скорости вулканизации и улучшение упруго-прочностных свойств резин предположительно за счет формирования сетчатой структуры из поперечных связей различной природы и энергии. Отмечено, что использование опытных продуктов дает возможность сократить время вулканизации изделий на 7-10 %. Установлена возможность снижения дозировки активаторов вулканизации в рецептуре резин за счет использования эффективных активизирующих систем. Показана возможность снижения в 4-5 раз содержания экологически опасного оксида цинка в резиновых изделиях и улучшение технологии изготовления резиновых смесей благодаря использованию опытных продуктов в непылящей форме.

Summary. Results of the study vulcanization of polydienes were presented. Vulcanization activators role in the formation of the actual curing agents and the formation of the spatial structure of the vulcanizates was considered. It is shown that to be effective requires the use of sulfur-vulcanization of zinc-containing vulcanization activators with a developed surface, capable of uniformly dispersed in a medium rubber. Activating sulfur vulcanization system elastomers as alloys of zinc oxide with fatty acids and their derivatives, modified halogenated compounds have been developed. Experimental vulcanization activators were tested in formulations of rubber compounds based on styrene butadiene rubber. Found that the use of experienced vulcanization activators enhances the cure rate and improved tensile properties, elastic rubber presumably due to the formation of a network structure of the cross-linking of different nature and energy. It is noted that the use of the experimental products enables products to reduce the vulcanization time by 7-10%. The possibility of reducing the dosage formulation activators in rubber vulcanization by using effective activating systems. The possibility to reduce 4-5 times the content of environmentally dangerous zinc oxide in rubber products and improved manufacturing techniques of rubber compounds by the use of experimental products in non-dusting form.

Ключевые слова: вулканизация, активатор вулканизации, оксид цинка, жирные кислоты и их производные.

Keywords: vulcanization, vulcanization activator, zinc oxide, fatty acids and their derivatives.

© Карманова О.В., Попова Л.В.,
Пойменова О.В., Гусев Ю.К., 2014

Вулканизация является одним из важнейших и наиболее сложных процессов технологии эластомеров, определяющим эксплуатационные свойства резиновых изделий. Серную вулканизацию рассматривают как совокупность параллельных и последовательных реакций, в результате которых формируется сложная вулканизационная структура [1]. Основными стадиями серной вулканизации, контролирующими характер и скорость процесса являются: 1) взаимодействие компонентов вулканизирующей системы с образованием комплекса – действительного агента вулканизации (ДАВ); 2) взаимодействие ДАВ с каучуком с образованием активных подвесок; 3) взаимодействие активных подвесок между собой или с молекулами каучука с образованием поперечных связей; 4) перегруппировка поперечных связей [1-2]. Имеющиеся в литературе данные [3-4] указывают на большую роль активаторов вулканизации в реакциях образования ДАВ и структурирования каучука.

В качестве активаторов вулканизации применяют окислы двухвалентных металлов (Zn, Mg, Ca, Cd), органические основания (моно-, ди- и триэтаноламины), олеат дибутиламмония, тиомочевину, комплексы мочевины и жирных кислот, смесь этиленгликоля со стеаратом аммония и др. Наибольшее значение в промышленности имеют окислы металлов и особенно окись цинка, содержащая не менее 99,5 % соединений Zn (в пересчете на ZnO). С целью улучшения диспергирования ZnO в резиновых смесях в последнее время используют активированную окись цинка, обработанную поверхностно-активными веществами.

Содержание оксида цинка в рецептурах резиновых смесей варьируют от 2 до 8 мас. ч. (как правило, 3-5 мас.ч.), жирной кислоты 1-4 мас.ч. (чаще 1-2 мас.ч.) на 100 мас.ч. каучука.

В ряде случаев в качестве активаторов применяют одновременно окислы двух металлов, например, ZnO и MgO, что позволяет улучшить некоторые свойства резиновых смесей и вулканизатов (стойкость к подвулканизации, прочность связи в многослойных изделиях и др.). Существуют некоторые способы повышения эффективности действия активатора (ZnO) без увеличения его дозировки при условии обеспечения взаимодействия между компонентами серной вулканизирующей системы и оксидом цинка до их введения в резиновую смесь путем нагревания композиции до определенной температуры [1, 5].

Повышение требований экологической безопасности резинотехнических изделий привело к тому, что оксид цинка все больше заменяется композиционными активаторами вулканизации, проявляющими к тому же полифункциональное действие. Так немецкой фирмой Schill+Seilacher производится активатор вулканизации Struktol HT 503 [6]. На отечественном рынке известны продукты ОАО «Люминофор»: Диспактолы (композиции на основе стеарата цинка, оксида цинка, синтетических жирных кислот в разных соотношениях) [7].

Известны активаторы вулканизации серии Диспрактол [8], представляющие собой комплексную соль цинка, полученную в эвтектическом расплаве. Применение диспрактолов в рецептуре резиновых смесей позволяет снизить содержание оксида цинка в резине, тем самым уменьшая вредное воздействие этого вещества на окружающую среду как в процессе изготовления изделий, так и при их эксплуатации.

Для замены цинковых белил авторами [9] разработан композиционный активатор вулканизации Технол ЦМ, применение которого в жесткой резиновой смеси на основе бутадиен-стирольного каучука вместо оксида цинка и стеариновой кислоты обеспечивает необходимый уровень вулканизационных, физико-механических свойств и стойкости к тепловому старению.

Одним из путей повышения эффективности серной вулканизации является применение цинксодержащих активаторов вулканизации с сильно развитой поверхностью или способных к равномерному диспергированию в среде каучука [3].

Целью исследований явилась разработка активирующих систем с пониженным содержанием оксида цинка и изучение их влияния на вулканизационные характеристики композиций и упруго-прочностные свойства вулканизатов.

В качестве объектов исследований были выбраны активаторы вулканизации серии Вулкатив (ТУ 2294-001-31273447-2010) производства ООО «Совтех» (г. Воронеж). Данные активаторы вулканизации представляют собой сплав оксида цинка с жирными кислотами и их производными, в том числе полученными из сопутствующих продуктов масложирового производства, содержание оксида цинка составляет 22 %.

Авторами [1] приводятся результаты повышения эффективности вулканизации диеновых эластомеров с использованием полигаллоидных соединений и хлоридов металлов, особенно в присутствии ускорителей вулканизации с аминогруппами.

Нами получены активирующие системы (АС) путем модификации активаторов вулканизации серии Вулкатив на стадии их синтеза добавками: 1) полигалогенного производного аро-

матического ряда – гексахлорпаракилол (ГХПК) – шифр АС I; 2) хлорида металла – шифр АС II.

Опытные продукты были испытаны в стандартной резиновой смеси на основе каучука СКС-30 АРК (таблица 1).

Т а б л и ц а 1

Принципиальный состав исследуемых образцов

№	Наименование ингредиентов	Шифры образцов и содержание компонентов, мас. ч.				
		Эталон	АС-I-6,5	АС-I-4	АС-II-6,5	АС-II-4
1	Компоненты по рецепту*	145,0	145,0	145,0	145,0	145,0
2	Оксид цинка	5,0	–	–	–	–
3	Стеариновая кислота	1,5	–	–	–	–
4	АС I	–	6,5	4,0	–	–
5	АС II	–	–	–	6,5	4,0

* Резиновые смеси имели следующий состав (мас. ч.): каучук (100,0), сера (2,0), алтакс (3,0), технический углерод П234 – (40,0).

Изучено влияние активаторов вулканизации на свойства резин при полной замене оксида цинка и стеариновой кислоты, в том числе с уменьшением доли активаторов вулканизации в рецептуре резиновых смесей.

Резиновые смеси изготавливались на лабораторных вальцах при температуре валков 70 ± 5 °С, вулканизацию образцов осуществляли в прессе с электрообогревом при температуре 155 °С в течение 20 минут. Физико-механические испытания резиновых смесей и вулканизатов проводили согласно существующих ГОСТ. При изготовлении резиновых смесей отмечено улучшение диспергирования порошкообразных ингредиентов, отсутствие шубления и залипания резиновых смесей к

валкам, опытные смеси имели гладкую глянцевую поверхность и ровные кромки.

Для всех опытных резиновых смесей получено улучшение вулканизационных показателей, оцененных по времени достижения оптимума (таблица 2). Увеличение скорости вулканизации дает возможность сократить время вулканизации изделий на 7-10 %.

Анализ физико-механических свойств вулканизатов (таблица 2) свидетельствует о соответствии требованиям нормативно-технической документации ($M_{300} \geq 13,3$, МПа; $f_p \geq 23,0$ МПа; $\epsilon \geq 420$ %) и уровню свойств эталонного образца. Отмечено улучшение эластических свойств вулканизатов в присутствии опытных АС.

Т а б л и ц а 2

Влияние типа активирующей системы на свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе СКС-30АРК

Наименование показателей	Норма (АСТМ Д 3185)	Шифр образца				
		Эталон	АС-I-6,5	АС-I-4	АС-II-6,5	АС-II-4
Вязкость по Муни МБ (1+4) 100°С, усл.ед.		68	65	67	64	65
Реометрия Монсанто, 160 °С:						
Минимальный крутящий момент, дН·м		9,5	9,0	9,1	9,0	9,0
Максимальный крутящий момент, дН·м		36,5	35,0	35,5	35,0	36,0
Время начала вулканизации, мин		3,88	3,69	3,65	3,64	3,62
Оптимум вулканизации, мин		15,85	14,90	15,25	15,10	14,90
Скорость вулканизации, дН·м/мин		8,35	8,92	8,62	8,72	8,86
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	н/м 13,3	18,9	18,8	18,7	18,9	18,6
Условная прочность при растяжении, МПа	н/м 23,0	26,0	25,1	25,4	26,0	26,0
Относительное удлинение при разрыве, %	н/м 420	440	465	447	504	480
Относительное остаточное удлинение, %		6	12	10	16	8

Положительное влияние хлорсодержащих АС на вулканизационные характеристики резиновых смесей и упруго-прочностные свойства вулканизатов обусловлено участием галогенпроизводных в реакциях образования ДАВ и формировании реакционноспособных боковых подвесок, которые в дальнейшем активно реагируют с образованием поперечных связей.

При этом образуются поперечные связи разных типов, что приводит к улучшению прочностных и эластических свойств резин. В резинах с эффективными активирующими системами формируется сетчатая структура из поперечных связей различной природы и энергии, что обеспечивает улучшение свойств вулканизатов.

Отмечено, что применение опытных АС в пониженных дозировках (4 мас.ч. вместо 6,5 мас.ч. у эталона) обеспечивает лучший комплекс свойств резиновых смесей и резин. Это позволяет дополнительно сократить содержание опасного оксида цинка в рецептуре резин.

Таким образом, создание эффективных активирующих систем и их применение в рецептурах резиновых смесей на основе диеновых каучуков позволяет получать технически цен-

ные резины. При этом облегчается обработка резиновых смесей и полуфабрикатов на технологическом оборудовании, улучшаются условия труда за счет применения непылящих форм ингредиентов (чешуйки или гранулы по сравнению с порошкообразным оксидом цинка). Важным является тот факт, что при использовании опытных АС улучшается экология благодаря сокращению в 4-5 раз содержания оксида цинка в резиновых изделиях.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Донцов А.А. О механизме образования вулканизационных структур при серной вулканизации // Высокомолекулярные соединения. 1973. Т 15А. № 7. С. 1545-1551.
- 2 Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров. М.: Химия. 1981. 376 с.
- 3 Шершнев В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 // Каучук и резина. 2012. № 1. С. 31-36.
- 4 Heideman G., Noordermeer J.W.M., Datta R.N., Van Baarle B. Zinc Loaded Clay as Activator in Sulfur Vulcanization: A New Route for Zinc Oxide // Rubber Chem.Technol. 2004. № 77 P. 336-342.
- 5 Мухутдинов А.А., Нелюбин А.А., Ильясов Р. С., Ищенко Г. М. и др. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин. Казань: Фэн, 1999. 400 с.
- 6 Кирхнер Л. Новые технологические добавки фирмы Шилл + Зайлахер «Структол» АГ // Восьмая Российская научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология»: тезисы докладов. М., 2001. С. 215-216.
- 7 Ельшевская Е. А., Писаренко Т. И. и др. Диспактолы – новые отечественные технологические добавки полифункционального действия // Каучук и резина. 1993. № 5. С. 48-51.
- 8 Пучков А.Ф., Каблов В.Ф., Талби Е.В., Туренко С.В. Производственный опыт использования диспактола I – диспергатора и активатора на основе комплексного соединения цинка // Каучук и резина. 2007. №1. С. 25-28.
- 9 Рогатова Т.В., Шумский В.Ф., Кутянина В.С., Гетманчук И.П. и др. Влияние технологической добавки Технол на реологические свойства бутадиен-стирольного каучука // Каучук и резина. 2004. № 3. С. 24-28.

REFERENCES

- 1 Dontsov A.A. On the mechanism of education-vulcanization of the structures in the sulfur vulcanization. *Vysokomolekuliarnye soedineniia*. [Polymer], 1973, vol. 15A, no 7, pp. 1545-1551. (In Russ.).
- 2 Dogadkin B.A., Dontsov A.A., Shershnev V.A. *Khimiia elastomerov* [Chemistry of elastomers]. Moscow, Khimiia, 1981. 376 p. (In Russ.).
- 3 Shershnev V.A. Development of representations of the role of activators sulfur cured hydrocarbon elastomers. Part 1. *Kauchuk i rezina*. [Rubber and rubber], 2012, no. 1, pp. 31-36. (In Russ.).
- 4 Heideman G., Noordermeer J.W.M., Datta R.N., Van Baarle B. Zinc Loaded Clay as activator in Sulfur Vulcanization: A New Route for Zinc Oxide [Rubber Chem.Technol.], 2004, no. 77, pp. 336-342.
- 5 Mukhutdinov A.A., Neliubin A.A., Il'aasov R.S., Ishchenko G.M. et al. *Ekologicheskie aspekty modifikatsii ingredientov i tekhnologii proizvodstva shin* [Ecological aspects of the modified ingredients and technology of tires]. Kazan', Fen, 1999. 400 p. (In Russ.).
- 6 Kirkhner L. New technological additives company Schill+Zaylaher "Struktol" AG. *Vos'maia Rossiiskaia nauchno-prakticheskaiia konferentsiia "Rezinovalaia promyshlennost'". Syr'e. Materialy. Tekhnologiiia*. [Eighth Russian Scientific and Practical Conference "Rubber Industry. Raw. Materials. Technology"]. Moscow, 2001, pp. 215-216. (In Russ.).
- 7 El'shevskaya E.A., Pisarenko T.I. et al. *Dispaktoly - new domestic processing aids polyfunctional*. *Kauchuk i rezina*. [Rubber and rubber], 1993, no. 5, pp. 48-51. (In Russ.).
- 8 Puchkov A.F., Kablov V.F., Talbi E.V., Turenko S.V. Production experience is-use of dispraktol I - dispersant and an activator in an integrated zinc compounds. *Kauchuk i rezina*. [Rubber and rubber], 2007, no.1, pp. 25-28. (In Russ.).
- 9 Rogativa T.V., Shumskii V.F., Kutianina V.S., Getmanchuk I.P. et al. The Effect of technological additive Technol on the rheological properties of styrene-butadiene rubber. *Kauchuk i rezina*. [Rubber and rubber], 2004, no. 3, pp. 24-28. (In Russ.).