

Андриасян Ю.О., Михайлов И.А., Карпова С.Г., Попов А.А.
(Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва)

Пашинин В.И.
(ОАО «НИИРП», г. Сергиев Посад)

Корнев А.Е.
(Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)

Некоторые особенности свойств эластомерных композиций на основе совмещенных систем каучука СКИ-3 с хлорсодержащими этилен-пропилен-диеновыми каучуками (ХЭПДК)

В работах [1–3], посвященных изучению свойств хлорсодержащих этилен-пропилен-диеновых каучуков (ХЭПДК), полученных по технологии растворной галоидной модификации, было установлено, что ХЭПДК с содержанием связанного галогена $2 \pm 0,5$ % (мол.) обладает способностью совулканизовываться с высоконепредельными диеновыми каучуками. Считается, что присутствие галогена в макромолекулярной цепи ХЭПДК придает этому каучуку дополнительную функциональность, чем и обуславливается его способность к совулканизации.

Современные высокие требования по охране окружающей среды способствуют разработки новых альтернативных технологий получения хлорсодержащих эластомеров, отличительной особенностью которых является технологическая простота и экологическая безопасность. С учетом вышеизложенного в конце 90-х годов прошлого столетия была разработана технология получения хлорсодержащих эластомеров, основанная на механохимической (твердофазной) галоидной модификации [4–5].

Необходимо отметить, что в качестве основного критерия сравнения хлорсодержащих ЭПДК, полученных по технологиям растворной и механохимической галоидной модификации, был выбран критерий совулканизации этих каучуков с диеновыми каучуками. Из литературных источников [6–7], посвященных изучению свойств резин на основе совмещенных систем каучука ЭПДК с диеновыми каучуками, известно, что отсутствие совулканизации между фазами совмещаемых каучуков отражается в основном на ухудшении прочностных свойств эластомерной композиции.

В качестве объектов исследования были взяты хлорсодержащие этилен-пропилен-диеновые каучуки: ХЭПДК-2, полученный по технологии растворной галоидной модификации, и ХЭПДК-2,0*, произведенный по технологии механохимической галоидной модификации (цифра в обозначении каучука указывает на содержание связанного хлора в мольных процентах). Для выявления влияния галогена, содержащегося в модифицированном ЭПДК, на

его способность к совулканизации с диеновыми каучуками в работе использовали ЭПДК не содержащий хлора. Следует отметить, что для галогенирования был выбран ЭПДК, у которого диеновый сомономер был этилиденнорборнен (ЭНБ). В качестве диенового эластомера в работе использовали промышленные образцы каучука СКИ-3. Изучение свойств эластомерных композиций на основе совмещенных систем каучуков СКИ-3/ЭПДК (ХЭПДК) проводили в рамках стандартного рецепта резиновой смеси для каучука СКИ-3 [8–9]. Соотношение каучуков в совмещенных системах СКИ-3 / ЭПДК (ХЭПДК) было – 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 0/100. Совмещаемые каучуки загружали в лабораторный резиносмеситель одновременно. Вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли на реометре фирмы «Монсанто» при температуре 151 °С. Физико-механические и некоторые специфические свойства резин определяли в соответствии с существующими ГОСТами на эти испытания.

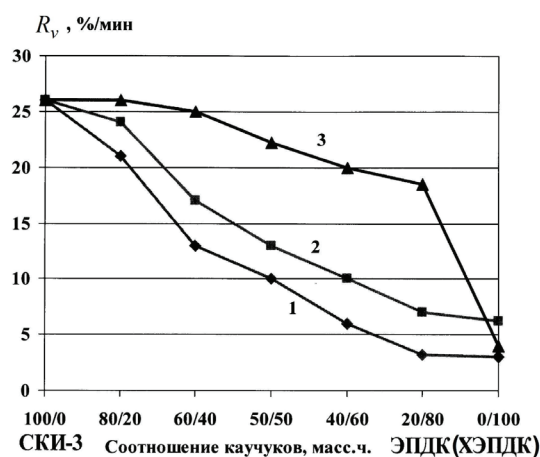


Рис. 1. Скорость вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 с хлорсодержащими каучуками: 1 – СКИ-3/ЭПДК; 2 – СКИ-3/ХЭПДК-2; 3 – СКИ-3/ХЭПДК-2*.

Таблица 1. Вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе совмещенных систем каучуков СКИ-3 / ЭПДК(ХЭПДК)

Эластомерная композиция на основе каучуков	Соотношение каучуков	Крутящий момент, Н·м			t_s , МИН	t_{90} , МИН
		$M_{мин}$	$M_{макс}$	$M_{опт}$		
СКИ-3 / ЭПДК	100/0	4,0	36,0	32,8	2,2	6,0
	80/20	5,0	34,0	31,1	2,0	6,7
	60/40	6,6	34,0	31,3	2,0	9,7
	50/50	8,0	35,0	32,3	2,2	12,2
	40/60	8,7	38,0	35,1	2,5	19,1
	20/80	10,0	40,0	37,0	2,5	33,7
	0/100	12,0	40,0	37,2	6,0	41,5
СКИ-3/ ХЭПДК-2	100/0	4,0	36,0	32,8	2,2	6,0
	80/20	6,0	43,0	39,3	2,2	6,3
	60/40	8,3	42,0	38,6	2,5	8,4
	50/50	9,0	42,0	38,7	2,5	10,2
	40/60	10,5	41,0	37,9	2,5	12,0
	20/80	13,0	40,0	37,3	2,5	16,8
	0/100	15,0	42,0	39,3	4,0	20,1
СКИ-3/ ХЭПДК-2*	100/0	4,0	36,0	32,8	2,2	6,0
	80/20	5,0	45,0	41,0	2,2	6,0
	60/40	6,0	48,0	43,8	2,2	6,2
	50/50	6,5	50,0	45,7	2,2	6,7
	40/60	8,0	55,0	50,3	2,3	7,3
	20/80	9,0	56,0	51,3	2,4	7,8
	0/100	10,0	60,0	55,0	2,5	27,5

Примечание. $M_{мин}$ – минимальный крутящий момент, $M_{макс}$ – максимальный крутящий момент, $M_{опт}$ – крутящий момент при оптимальном времени вулканизации, t_s – время начала вулканизации, t_{90} – оптимальное время вулканизации.

Вулканизационные характеристики исследуемых эластомерных композиций на основе совмещенных систем эластомеров СКИ-3/ЭПДК (ХЭПДК) приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что с увеличением в совмещенных системах каучуков СКИ-3/ЭПДК (ХЭПДК) доли более жесткоцепных каучуков ЭПДК, ХЭПДК-2 и ХЭПДК-2* пластичность резиновых смесей уменьшается, что характеризуется увеличением значений минимального крутящего момента ($M_{мин}$). Степень уменьшения пластичности зависит от пластичности совмещаемого жесткоцепного полимера. Следует отметить, что уменьшение пластичности в совмещенной системе СКИ-3/ХЭПДК-2* наблюдается в меньшей степени, что объясняется протеканием деструкционных процессов в ходе получения ХЭПДК-2* по технологии механохимической галоидной модификации ЭПДК.

Из рис. 1 видно, что скорость вулканизации резиновых смесей на основе совмещенных систем каучуков СКИ-3/ХЭПДК-2 и СКИ-3/ХЭПДК-2* несколько выше, чем у смесей на основе СКИ-3/ЭПДК. Это, по-видимому, можно объяснить хорошей совулканизацией хлорсодержащих этилен-пропилен-диеновых каучуков (ХЭПДК) с каучуком СКИ-3, имеющим высокую степень неопределенности. Необходимо отметить, что с увеличением содержания доли ХЭПДК-2* в совмещенных системах СКИ-3/ХЭПДК увеличение скорости вулканизации происходит в большей степени, чем это наблюдается в случае увеличения доли ХЭПДК-2. Причина наблюдаемого явления заключается в том, что хлорсодержащий каучук ХЭПДК-2*, полученный посредством галоидной механохимической модификации, содержит некоторое количество не прореагировавшего хлорсодержащего модификатора. Присутствие в фазе ХЭПДК-2* хлорсодержащего модификатора в условиях механической переработки совмещаемых каучуков может приводить к образованию

хлорсодержащего изопренового каучука СКИ-3, что способствует лучшему совмещению и совулканизации данной эластомерной композиции [10].

Физико-механические характеристики и озоностойкость резин на основе совмещенных систем каучуков СКИ-3/ЭПДК (ХЭПДК) представлены в табл. 2 и на рис. 2. Из приведенных данных видно, что по прочностным характеристикам резины на основе совмещенных систем каучуков можно расположить в следующей последовательности СКИ-3/ЭПДК < СКИ-3/ХЭПДК-2 < СКИ-3/ХЭПДК-2*. При этом, изменение условной прочности при растяжении у резин на основе

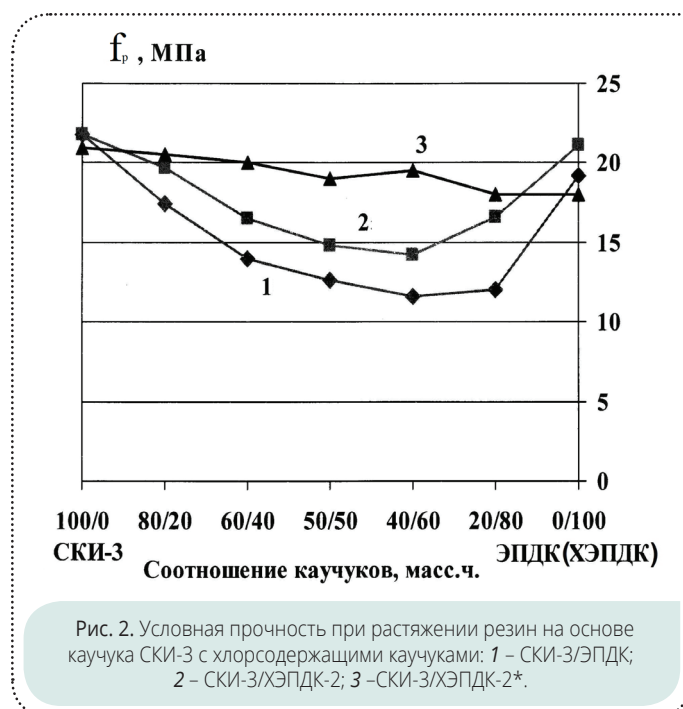


Рис. 2. Условная прочность при растяжении резин на основе каучука СКИ-3 с хлорсодержащими каучуками: 1 – СКИ-3/ЭПДК; 2 – СКИ-3/ХЭПДК-2; 3 – СКИ-3/ХЭПДК-2*.

Таблица 2. Физико-механические свойства и озоностойкость эластомерных композиций на основе совмещенных систем каучуков СКИ-3/ЭПДК(ХЭПДК)

Эластомерная композиция на основе каучуков	Соотношение каучуков	Усл. прочн. при удлинении, МПа			Относительное удлинение при разрыве, %	Относ. остат. Удлинение после разрыва, %	Прочность при раздире, кН/М	Озоностойкость ($\epsilon_{ст} = 20\%$ $\epsilon_{дин} = 25\%$ конц. озона $5 \cdot 10^{-5} \%$, ч
		100 %	200 %	300 %				
СКИ-3 / ЭПДК	100/0	1,4	5,0	9,5	565	16	105	12
	80/20	1,6	4,0	8,1	560	19	90	12
	60/40	1,6	3,7	6,8	540	27	70	>70
	50/50	1,6	3,7	6,1	535	29	65	>70
	40/60	1,8	3,7	6,1	535	36	56	>70
	20/80	1,9	4,0	6,4	510	39	55	>70
	0/100	2,1	5,0	8,6	450	17	55	>70
СКИ-3/ ХЭПДК-2	100/0	1,4	5,0	9,5	565	16	105	12
	80/20	1,8	5,0	10,3	530	17	103	12
	60/40	1,7	4,9	9,3	520	19	81	>70
	50/50	1,8	5,1	9,0	500	19	83	>70
	40/60	1,7	4,5	8,1	470	25	66	>70
	20/80	1,9	5,4	8,8	475	24	63	>70
	0/100	2,4	5,9	12,6	450	15	55	>70
СКИ-3/ ХЭПДК-2*	100/0	1,4	5,0	9,5	565	16	105	12
	80/20	1,8	5,4	10,0	600	15	100	>70
	60/40	1,8	5,5	10,5	550	17	80	>70
	50/50	1,9	5,6	11,0	500	19	65	>70
	40/60	1,9	5,8	11,5	500	20	60	>70
	20/80	2,2	5,8	12,0	500	21	60	>70
	0/100	2,6	6,0	12,0	500	24	59	>70

совмещенных систем каучуков СКИ-3/ЭПДК и СКИ-3/ХЭПДК-2 ниже аддитивных значений, в то время как у резин СКИ-3/ХЭПДК-2* изменения этого параметра происходят по аддитивной зависимости. Полученные результаты указывают на то, что по своей способности к совулканизации с каучуком СКИ-3 этилен-пропилен-диеновые каучуки как хлорсодержащие, так и исходный можно расположить в следующий ряд: ЭПДК < ХЭПДК-2 < ХЭПДК-2*.

При рассмотрении озоностойкости резин на основе совмещенных систем (см. табл. 2) видно, что повышенная озоностойкость наблюдается у резин на основе совмещенных систем каучуков СКИ-3/ХЭПДК-2* уже при введении 20 мас.ч. хлорсодержащего этилен-пропилен-диенового каучука ХЭПДК-2*. Повышение озоностойкости у резин на основе совмещенных систем каучуков СКИ-3/ХЭПДК-2 и СКИ-3/ЭПДК происходит при введении 40 мас.ч каучука ХЭПДК-2 и исходного каучука ЭПДК. Наблюдаемая аномалия в способности повышать озоностойкость резин на основе совмещенных систем каучуков СКИ-3/ ЭПДК (ХЭПДК) можно объяснить лучшей совместимостью каучука ХЭПДК-2* с СКИ-3. Из литературных источников посвященных механохимической галоидной модификации [4-5] известно, что такая модификация происходит с уменьшением средней молекулярной массы модифицируемого каучука и расширением его молекулярно-массового распределения (ММР), что обуславливает лучшую совместимость каучука ХЭПДК-2* с каучуком СКИ-3. Необходимо добавить, что в рецептуру резин на основе исследуемых совмещенных систем каучуков химические антиоксиданты не вводились.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить некоторые различия в свойствах эластомерных композиций на основе совмещенных систем хлорсодержащих этилен-пропилен-диеновых каучуков, полученных по растворной и механохимической технологиям галоидной модификации, с высоконепредельным каучуком СКИ-3.

Библиографический список

1. Ронкин Г.М. Строение и свойства галогенированных этиленпропиленовых эластомеров. // Каучук и резина. 1978. №12. С.17.
2. Андриясян Ю.О. Исследование свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе совмещенных систем ненасыщенных каучуков с галогенированными этилен-пропилен-диеновыми каучуками: Дис... к. т. н. М.: МИТХТ, 1981. – 212с.
3. Андриясян Ю.О., Ронкин Г.М., Корнев А.Е. Изучение свойств хлорированных этилен-пропилен-диеновых каучуков (ХЭПДК). В кн.: Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Волгоград: ВолгГТУ, 1999. С. 78.
4. Андриясян Ю.О. Эластомерные материалы на основе каучуков, подвергнутых механохимической галоидной модификации: Дис... д.т. н. М.: МИТХТ, 2004. – 362с.
5. Пат. 2215750 РФ: МПК⁷ С 08 С 19/18.
6. Чиркова Н.В., Захаров Н.Д., Орехов С.В. Резиновые смеси на основе комбинаций каучуков. М.: ЦНИТЭнефтехим, 1974. – 62 с.
7. Сухотина Т.М., Борисова Н.Н. Свойства этилен-пропиленовых каучуков и резин на их основе. М.: ЦНИТЭнефтехим, 1973. – 86 с.
8. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Исток», 2009. – 504 с.
9. Большой справочник резинщика. Т.1. Каучуки и ингредиенты. / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 735с.
10. Андриясян Ю.О., Москалев Ю.Г., Попов А.А., Корнев А.Е. Изучение совулканизации хлорсодержащих этилен-пропилен-диеновых каучуков (ХЭПДК) с каучуком СКИ-3. //Сб. докл. XV Межд. научно-практ. конф. «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология» (Москва, 2009). С. 152.

Поступила в редакцию 18.02.2013.