

УДК 678.04

В.И. Овчаров, Л.А. Соколова

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С НАНОРАЗМЕРНЫМ ОКСИДОМ ЦИНКА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Изложены результаты исследований наноразмерного оксида цинка, синтезированного в высокотемпературной плазме, в эластомерных композициях на основе диеновых каучуков. Показано его высокое активирующее действие на процесс серной вулканизации резиновых смесей и формирование свойств резин, превосходящее по эффективности традиционный оксид цинка (цинковые белила) марки БЦО (ГОСТ 202-84).

Одной из научно-технических задач проблемы вулканизации эластомеров и производства на их основе высококачественных изделий является разработка новых добавок, полученных по перспективным технологиям. Известна [1] значительная роль металлоксидных (в первую очередь, оксида цинка) активаторов вулканизации в образовании поперечных связей, формировании физико-механических показателей резин. Однако, истощение запасов минералов, обогащенных цинком, постоянная тенденция к повышению цен на оксид цинка (ZnO) вызывают необходимость проведения исследований по уменьшению его по-

требления в качестве активатора серной вулканизации резиновых смесей на основе диеновых каучуков. Для снижения содержания ZnO могут быть использованы, например, композиционные ингредиенты, состоящие из оксида цинка и химически активированного минерального наполнителя [2,3], наночастицы смешанного оксида цинка и оксида магния [4].

Перспективным направлением регулирования свойств полимерных композиционных материалов, в том числе и резин, является использование наноразмерных ингредиентов [5,6]. В связи с этим разрабатываются специальные технологии, позво-

ляющие получать ультрадисперсные частицы (наночастицы). В данной работе в качестве объекта исследования использован оксид цинка, полученный в высокотемпературной плазме (ZnO-ПХТ) разложением водного раствора азотнокислой соли цинка на кафедре технологии неорганических веществ ГВУЗ УГХТУ. Выбор исходного сырья обусловлен обеспечением высокой чистоты конечного продукта. ZnO-ПХТ синтезирован при температуре около 1000 К, соотношение $m \text{ Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / m \text{ H}_2\text{O} = 1/2$; имеет размер частиц равный 50 нм; содержание основного вещества после сушки при 403 К в течение 6 ч и прокаливания при 1200 К в течение 1 ч составляет 98,98%.

Действие ZnO-ПХТ на технологические характеристики резиновых смесей и физико-механические свойства вулканизатов оценивали в ненаполненных и наполненных эластомерных композициях на основе СКИ-3 или комбинации диеновых каучуков СКД и СКИ-3 (60:40). Сравнение осуществляли с традиционным промышленным активатором – оксидом цинка марки БЦО (ГОСТ 202-84). Изготовление стандартной и модельных композиций с содержанием ZnO-ПХТ от 0,5 мас.ч. до 5,0 мас.ч. на 100 мас.ч. изопренового каучука марки СКИ-3 проводилось на лабораторных вальцах. Маточные резиновые смеси на основе СКД и СКИ-3 для слоя сжатия-растяжения клиновых ремней готовили в лабораторном резиносмесителе с последующим их усреднением на лабораторных вальцах и введением опытной добавки ZnO-ПХТ или базового ZnO по общепринятому режиму. Вулканизацию образцов резиновых смесей для испытаний осуществляли в электропрессах в оптимуме вулканизации при температуре 416 К. Контроль технологических свойств резиновых смесей проводили на вискозиметре Муни по ГОСТ 10722-84. Реометрические показатели определяли по данным испытаний на реометре 100 фирмы «Монсанто» согласно ГОСТ 12535-84 и известным методикам [7,8]. Физико-механические свойства определяли в соответствии с действующими стандартами.

Согласно данным рис. 1, концентрация ZnO-ПХТ существенно влияет на скорость и степень вулканизации СКИ-3, а при равных концентрациях с промышленным (базовым) оксидом цинка опытный ZnO-ПХТ в процессе серной вулканизации проявляет большую активность.

Влияние ZnO-ПХТ на реометрические параметры серной вулканизации СКИ-3 при температуре 416 К представлено в табл. 1. Как видно, концентрация опытной добавки существенно не влияет на продолжительность индукционного периода вулканизации (по значениям показателя время начала вулканизации t_s) и вязкость резиновых смесей (по данным показателя минимальный крутящий момент M_L). Но она значительно влияет на относительную степень сшивания СКИ-3

по данным реометрии (показатель $M_{HF}-M_L$) – с повышением содержания ZnO-ПХТ от 0,5 мас.ч. до 5,0 мас.ч. данный параметр возрастает на 80%, а при повышении содержания ZnO-ПХТ от 0,5 мас.ч. до 2,0 мас.ч. его концентрационное влияние на показатель $M_{HF}-M_L$ является максимальным и составляет 60%. Установлено, что 2,0 мас.ч. ZnO-ПХТ в составе серной вулканизирующей системы обеспечивают резинам из СКИ-3 относительную степень сшивания, равную действию 5,0 мас.ч. базового оксида цинка. При содержании ZnO-ПХТ, равном 2,0 мас.ч., или 5,0 мас.ч. ZnO эластомерные композиции характеризуются близким уровнем значений показателей время достижения 50% (t_{c50}) и 90% (t_{c90}) степени вулканизации, скорость вулканизации (R_v или V_c), условная константа скорости вулканизации (k) (табл. 1).

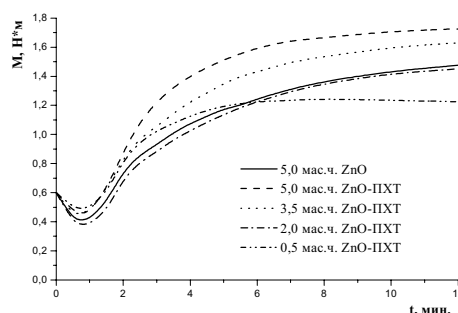


Рис. 1. Кинетические кривые серной вулканизации эластомерных композиций на основе СКИ-3 при температуре 416 К с различными типами и содержанием оксида цинка

Таблица 1
Свойства модельных резиновых смесей и резин на основе СКИ-3, содержащих активатор ZnO-ПХТ

Показатели	Шифр композиции				
	1	2	3	4	К
ZnO-ПХТ	0,5	2,0	3,5	5,0	—
ZnO	—	—	—	—	5,0
Результаты реометрии при температуре 416 К					
M_L , Н·м	0,50	0,38	0,45	0,45	0,40
t_s , мин	1,5	1,5	1,3	1,4	1,4
$M_{HF}-M_L$, Н·м	0,74	1,17	1,24	1,32	1,18
t_{c50} , мин	2,2	3,5	3,5	2,6	3,4
t_{c90} , мин	4,4	10,7	8,8	7,0	11,0
R_v , мин ⁻¹	34,5	10,9	13,3	17,9	10,4
V_c , Н·м/мин	0,20	0,10	0,14	0,19	0,10
k , мин ⁻¹	0,13	0,22	0,30	0,36	0,21
Свойства резин в оптимуме вулканизации					
f_{500} , МПа	1,0	1,8	1,5	2,2	2,0
f_b , МПа	10,9	14,8	12,4	17,3	15,5
e , %	825	815	810	800	740
H , усл. ед.	24	24	24	28	26
S , %	45	50	46	48	47
$Q \cdot 10^{-2}$, %	4,39	3,82	3,40	3,04	3,05

В целом повышение содержания ZnO-ПХТ в изученном концентрационном интервале не име-

ет однозначной зависимости «концентрация – уровень показателя». При содержании ZnO-ПХТ 5,0 мас.ч. наблюдаются минимальные значения t_{c50} , t_{c90} и максимальные значения R_v , V_c и k , но низкая относительная степень сшивания СКИ-3. В интервале концентраций ZnO-ПХТ 2,0–5,0 мас.ч. серная вулканизация СКИ-3 характеризуется снижением продолжительности показателей t_{c50} , t_{c90} , повышением значений показателей R_v , V_c и k и относительной степени сшивания $M_{HF}-M_L$ (табл. 1). То есть, с повышением содержания ZnO-ПХТ от 2,0 мас.ч. до 5,0 мас.ч. наблюдается повышение его активирующего действия на процесс серной вулканизации цис-1,4-полиизопрена. При равном содержании ZnO-ПХТ и ZnO опытная добавка по эффекту влияния на перечисленные выше кинетические показатели превосходит промышленный оксид цинка в 1,3–1,9 раза. Установленные зависимости, в целом, согласуются с результатами определения физико-механических свойств резин в оптимуме вулканизации при температуре 416 К и степени набухания вулканизатов в м-ксилоле Q (табл. 1).

Определение реологических свойств резиновых смесей на основе комбинации диеновых каучуков СКД и СКИ-3 (60:40) для изготовления слоя сжатия-растяжения клиновых ремней методом ротационной вискозиметрии при 393 К на вискозиметре Муни свидетельствует о различном влиянии типа и содержания оксида цинка на целый ряд параметров (табл. 2). В отличие от базового ZnO, для которого с повышением содержания от 0,5 мас.ч. до 5,0 мас.ч. наблюдается снижение уровня показателей начальной и минимальной вязкости резиновых смесей, начальная вязкость композиций с опытным ZnO-ПХТ сохраняется на одном уровне, а снижение значений показателя минимальная вязкость в изученном

интервале концентраций составляет 10%, против 60% – для ZnO. При близких значениях показателя перепада вязкости смесей с промышленным и опытным оксидом цинка, эластомерные композиции с ZnO-ПХТ имеют максимальное увеличение показателя изменение вязкости в 1,7 раза, против 2,9 – для ZnO. Вероятно, что эффект адсорбционно-химического взаимодействия наночастиц ZnO-ПХТ с каучуковой матрицей превалирует над эффектом пластикации каучуков в процессе смешения, присущим действию традиционного ZnO. Однако при температуре вулканизации, судя по результатам виброреометрии (табл. 2, показатель M_L), резиновые смеси с ZnO-ПХТ и ZnO характеризуются близкими значениями показателя минимального крутящего момента, что свидетельствует лишь о незначительном отрицательном влиянии ZnO-ПХТ на технологическое поведение эластомерных композиций промышленного типа.

По данным вискозиметрии и реометрии (табл. 2, показатели t_5 и t_5) тип активатора и его содержание не влияют на стойкость к преждевременной вулканизации как при температурах переработки резиновых смесей промышленного типа, так и при температурах вулканизации. Но эти факторы оказываются значимыми по влиянию на скорость и степень вулканизации исследуемых композиций. Судя по углу наклона кинетических кривых вулканизации и уровню максимального крутящего момента на плато вулканизации (рис. 2), увеличения содержания активатора сопровождается повышением скорости вулканизации и степени сшивания, а добавка ZnO-ПХТ более существенно изменяет эти характеристики эластомерных композиций, чем традиционный ZnO.

Таблица 2

Влияние типа и содержания оксида цинка на свойства резиновых смесей промышленного типа

Показатели	Тип и содержание активатора вулканизации, мас.ч.							
	ZnO-ПХТ				ZnO			
	0,5	1,5	3,0	5,0	0,5	1,5	3,0	5,0
Результаты вискозиметрии при температуре 393 К								
Начальная вязкость по Муни, M_{Lmax} , усл. ед. Муни	122	120	120	124	120	84	85	75
Минимальная вязкость по Муни, M_{Lmin} , усл. ед. Муни	100	85	87	90	90	58	48	38
Перепад вязкости по Муни, $M_{Lmax}-M_{Lmin}$, усл. ед. Муни	22	35	33	34	30	26	37	37
Относительное изменение вязкости, $M_{Lmax}-M_{Lmin}/M_{Lmin}$	0,22	0,41	0,38	0,38	0,33	0,45	0,77	0,97
Время подвулканизации, t_5 , мин	19,5	20,0	19,3	20,2	20,0	21,4	20,6	20,5
Результаты реометрии при температуре 416 К								
M_L , Н·м	3,1	2,8	2,7	2,7	2,9	2,9	2,6	2,4
t_5 , мин	5,5	6,0	5,5	5,0	5,5	5,5	5,0	6,2
M_H-M_L , Н·м	3,7	5,4	5,4	5,5	3,3	4,1	4,9	5,2
t_{c50} , мин	11,5	12,3	11,3	11,0	11,7	11,7	11,0	12,3
t_{c90} , мин	23,0	28,5	26,0	31,0	27,5	26,6	27,	25,5
R_v , мин ⁻¹	5,71	4,44	4,88	3,87	4,55	4,74	4,55	5,18
V_c , Н·м/мин	0,18	0,21	0,23	0,18	0,13	0,17	0,19	0,23
k , мин ⁻¹	0,14	0,10	0,11	0,11	0,10	0,11	0,10	0,12

Физико-механические свойства резин промышленного типа с различными типами и содержанием активаторов вулканизации

Показатели	Тип и содержание активатора вулканизации, мас.ч.							
	ZnO-ПХТ				ZnO			
	0,5	1,5	3,0	5,0	0,5	1,5	3,0	5,0
f_{300} , МПа	7,0	8,0	8,5	9,0	4,8	6,6	7,5	8,0
f_p , МПа: н.у.	15,4	18,2	18,1	18,2	13,5	15,6	16,1	18,3
изменение показателя после старения: 373 К×72 ч	-30,5	-41,8	-43,6	-50,5	-37,8	-36,5	-35,6	-32,2
	-36,4	-45,1	-48,6	-60,9	-52,6	-45,6	-48,9	-49,7
изменение показателя после старения: 373 К×168 ч	-36,4	-45,1	-48,6	-60,9	-52,6	-45,6	-48,9	-49,7
	-36,4	-45,1	-48,6	-60,9	-52,6	-45,6	-48,9	-49,7
ϵ , %: н.у.	565	550	540	515	585	500	470	410
изменение показателя после старения: 373 К×72 ч	-70,1	-54,0	-65,7	-77,7	-74,4	-67,0	-68,1	-53,6
	-74,3	-62,0	-73,1	-80,7	-85,5	-74,0	-85,1	-64,6
изменение показателя после старения: 373 К×168 ч	-74,3	-62,0	-73,1	-80,7	-85,5	-74,0	-85,1	-64,6
	-74,3	-62,0	-73,1	-80,7	-85,5	-74,0	-85,1	-64,6
B , кН/м	91,0	98,1	99,1	97,8	62,5	90,5	91,3	93,3
H , усл. ед.	66	70	70	70	63	68	68	68
S , %	32	32	32	34	28	32	32	34
N , тыс. циклов	87,6	62,0	33,3	18,6	18,7	35,3	59,8	51,6

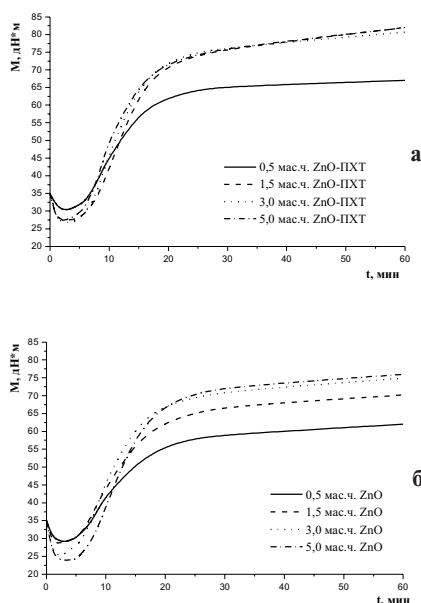


Рис. 2. Кинетические кривые вулканизации эластомерных композиций на основе каучуков СКД и СКИ-3 (60:40) при температуре 416 К с активаторами ZnO-ПХТ (а) или ZnO (б)

Для композиций с опытной добавкой ZnO-ПХТ максимальный уровень показателей $M_H - M_L$ и V_c достигается и стабилизируется при её содержании 1,5 мас.ч. и выше. Увеличение дозировки традиционного ZnO в изученной области приводит к постепенному росту этих показателей и достигает максимума при 5,0 мас.ч. Опытная композиция с 1,5 мас.ч. ZnO-ПХТ обладает уровнем реометрических параметров, присущих контрольной композиции с 5,0 мас.ч. ZnO (табл. 2).

Данные закономерности, в целом, подтверждаются и результатами физико-механических испытаний резин в оптимуме вулканизации при температуре 416 К (табл. 3) – 1,5 мас.ч. ZnO-ПХТ

обеспечивают уровень показателей условного напряжения при 300% удлинении f_{300} и условной прочности при растяжении f_p , равный резинам с 5,0 мас.ч. ZnO. Но оптимальные резины с ZnO-ПХТ характеризуются более высокими значениями показателей относительного удлинения ϵ – на 30%, усталостной выносливости N – на 20%, обладают близким к резинам с ZnO сопротивлением раздиру B , твердостью H , эластичностью S и сопротивлением тепловому старению.

Таким образом, анализ результатов оценки влияния наноразмерного оксида цинка плазмохимической технологии синтеза показывает его высокое активирующее действие на процесс серной вулканизации резиновых смесей на основе карбоцепных диеновых каучуков. Оптимальным содержанием опытного активатора следует считать 1,5–2,0 мас.ч., что свидетельствует о перспективности его использования с целью ресурсосбережения.

В работе принимали участие к.т.н. Гершун А.В., к.т.н. Качкуркина И.А., Савинова Е.И.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чепмен А., Портер М. Химия процессов серной вулканизации / *Натуральный каучук*: Пер. с англ. / Ред. А. Робертса. – М.: Мир, 1990. – Ч.2. – С.5-129.
2. Дзюра Е.А., Дедусенко В.Н. Активаторы серной вулканизации с уменьшенным содержанием окиси Zn / *Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия*: Тез. докл. 9-й Укр. с междунар. участием научно-техн. конф. резинщиков. – Днепропетровск. – 2012. – С.23-24.
3. Опыт разработки и использования композиционных ингредиентов для резин / А.И. Апасюхин, М.Н. Терещук, А.С. Игнатенко, А.К. Леванюк // *Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия*: Тез. докл. 9-й Укр. с междунар. участием научно-техн. конф. резинщиков. – Днепропетровск. – 2012. – С.108-109.

4. *Synthesis of Zn/Mg oxide nanoparticles and its influence on sulfur vulcanization* / M. Guzman, G. Reyes, N. Agullo, S. Borros // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – Vol.119. – № 4. – P.2048-2057.

5. *Титорский И.А., Покидько Б.В.* Эластомерные нанокompозиты со слоистыми силикатами. II. Свойства нанокompозитов / *Каучук и резина.* – 2004. – № 6. – С.33-36.

6. *Возняковский А.П.* Полимерные композиционные материалы на основе нанокуглеродов / *Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: Тез. докл. 12-й Междунар. научно-практ. конф.* – Москва. – 2006. – С.60-64.

7. *Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация* / Овчаров В.И., Бурмистр М.В., Смирнов А.Г., Тютин В.А., Вербас В.В., Науменко А.П. – Москва: Изд. дом «САНТ-ТМ». – 2001. – 400 с.

8. *Седов А.С., Скок В.И., Евстратов В.Ф.* Метод расчета соотношения констант реакции вулканизации в индукционном и главном периодах по вулканметрической кривой / *Каучук и резина.* – 1981. – № 12. – С.10-12.

Поступила в редакцию 18.03.2013