УДК 678.04

В.І. Овчаров, Л.О. Соколова, О.В. Охтіна, І.А. Качкуркіна

АКТИВАЦІЯ СІРЧАНОЇ ВУЛКАНІЗАЦІЇ ДІЄНОВИХ КАУЧУКІВ БЕНТОНІТОМ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ
ПрАТ «Росава», м. Біла Церква

З метою зниження вмісту оксиду цинку здійснено оцінювання впливу малих (до 5 мас.ч.) дозувань тонкодисперсного алюмосилікатного мінералу бентоніту, як активатора сірчаної вулканізації еластомерних композицій на формування їх технологічних, вулканізаційних і фізико-механічних властивостей.

Вступ

Заключною стадією перероблення гумових сумішей у вироби є процес вулканізації. У складах гумових сумішей на основі карболанцюгових дієнових каучуків в якості основного вулканізувального агента використовується сірка. Процес сірчаної вулканізації дієнових каучуків багатостадійний. Суттєвий вплив на нього мають складові – сірка, прискорювачі та активатори вулканізації, уповільнювачі підвулканізації, ефективність дії яких на параметри процесу вулканізації та вулканізувальні зшивання визначається складом і концентрацією інгредієнтів вулканізувальної системи [1]. Наразі продовжується удосконалення сірчано-прискорювальних вулканізувальних систем.

Зазвичай, в якості активаторів сірчаної вулканізації застосовують оксид цинку (3–5 мас.ч.) спільно зі стеариновою кислотою (1 мас.ч.). Перспективні підходи до використання металоксидних активаторів сірчаної вулканізації передбачають різні способи зниження вмісту коштовного оксиду цинку, або навіть його заміну [2]. Наведені нижче результати є продовженням виконаного нами циклу досліджень у цьому напрямі [3–6].

Враховуючи встановлений раніше факт активації процесу вулканізації еластомерних композицій на основі дієнових каучуків на стадії індукційного періоду і стадії ефективного утворення вулканізаційних зв'язків за наявності 25–100 мас.ч. бентоніту як наповнювача [7], метою даної роботи стало оцінити вплив додаткового введених 5 мас.ч. бентоніту на процес сірчаної вулканізації гумових сумішей, а також дослідити вплив співвідношення оксиду цинку та бентоніту в їх бінарній системі на формування технологічних, вулканізаційних та фізико-механічних властивостей еластомерних композицій з метою зниження вмісту традиційного активатора оксиду цинку.

Експериментальна частина

В дослідженнях використано бентоніт вітчизняного родовища, який є тонкодисперсний термостабільний алюмосилікат з вмістом SiO_2 58,0%, Al_2O_3 12,4%, Fe_2O_3 8%, MgO 5,2% та іншими характеристиками, наведеними у роботі [7].

Вивчення впливу додатково введених 5,0 мас.ч. бентоніту на процес вулканізації здійснено в ненаповнених еластомерних композиціях на основі синтетичних дієнових каучуків складу, мас.ч.: 1 – каучук СКН-26 (100,0), сірка (1,5), 2-меркаптобензтіазол (0,8), оксид цинку (5,0), стеаринова кислота (1,5); 2 – каучук СКМС-30 АРК (100,0), сірка (2,0), ди(2-бензтіазоліл)дисульфід (3,0), цинкові білила (5,0), стеаринова кислота (1,5).

© В.І. Овчаров, Л.О. Соколова, О.В. Охтіна, І.А. Качкуркіна, 2013

Дослідження комплексу властивостей модельних еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК складу, мас.ч.: каучук (100,0), сірка (1,7), N-циклогексил-2-бензтіазолілсульфенамід (1,0), стеаринова кислота (1,0), – за наявності бінарної системи неорганічних активаторів виконано з їх введенням (мас.ч.) за схемою:

бентоніт	5,0	3,75	2,5	1,25	0
оксид цинку	0	1,25	2,5	3,75	5,0

Гумові суміші виготовлено на лабораторних вальцях за загальноприйнятими режимами. Вулканізація зразків для фізико-механічних випробувань виконана за оптимальними режимами на гідравлічних пресах з електрообігрівом. Оцінювання технологічних, вулканізаційних, фізико-механічних властивостей еластомерних композицій здійснено у відповідності до діючих стандартів та відомих методик [1]. Вміст вільної сірки в вулканізатах визначено за відомою методикою [8].

Результати та їх обговорення

Кінетичні криві процесу вулканізації еластомерних композицій за даними реометрії свідчать про помітний вплив 5,0 мас.ч. додатково введеного бентоніту на тривалість індукційного періоду, швидкість вулканізації та щільність зшивання (структурування) СКН-26 (рис. 1) та СКМС-30 АРК (рис. 2) відносно контрольних композицій без добавок. Спостерігається певна різниця в дії бентоніту на процес сірчаної вулканізації в залежності від типу каучукової основи еластомерної композиції. Так, наприклад, додаткові 5,0 мас.ч. бентоніту в композиції із СКН-26, на відміну від композиції із СКМС-30 АРК, викликають не лише підвищення значення показника максимального крутного моменту M_H, але й мінімального моменту M_L (в'язкості) гумових сумішей. Підвищення відносного ступеня зшивання DM композицій на основі бутадієн-нітрильного каучуку з введенням бентоніту складає 1,8 рази, скорочення часу початку вулканізації t_S – 1,4 рази, підвищення швидкості вулканізації V_C – 1,6 рази.

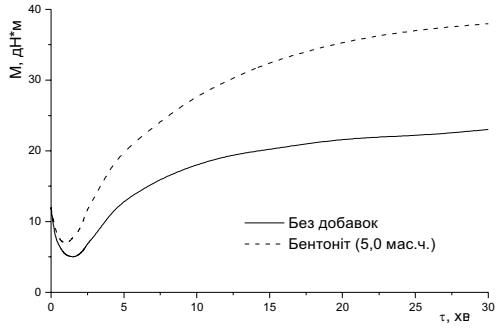

Рис. 1. Кінетичні криві процесу сірчаної вулканізації при 160^{0}С модельних еластомерних композицій на основі СКН-26 без добавок та з бентонітом

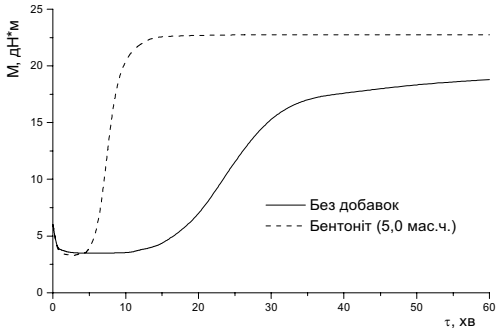

Рис. 2. Кінетичні криві процесу сірчаної вулканізації при 155^{0}С модельних еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК без добавок та з бентонітом

За показниками віброреометрії при 155^{0}С композицій із СКМС-30 АРК бентоніт викликає позитивне зменшення значення показника мінімального моменту крутіння M_L (та підвищення їх пластичності), підвищення показника ΔM лише в 1,3 рази, скорочення часу початку вулканізації t_S в 3 рази, але й підвищення швидкості вулканізації R_V в 4 рази. Тобто, додатково введені 5,0 мас.ч. бентоніту позитивно впливають на формування низки технологічних властивостей гумових сумішей на основі бутадієн-метилстирольного каучуку, більш суттєво активують процес та глибину їх сірчаної вулканізації, ніж в композиціях з бутадієн-нітрильного каучуку.

Дослідження впливу співвідношення оксиду цинку та бентоніту в їх бінарній системі за раніше наведеною схемою на кінетику вулканізації СКМС-30 АРК здійснено при температурах 145^{0}С, 155^{0}С, 165^{0}С. За реометричними кривими, наприклад, рис. 3 спостерігається значний вплив співвідношення (вмісту) неорганічних добавок на тривалість індукційного періоду вулканізації, швидкість та глибину вулканізації, які в цілому свідчать про дію бентоніту як індивідуального активатора та підвищення його ефективності впливу на сірчану вулканізацію дієнового каучуку в комбінації з оксидом цинку. Варто зазначити, що у вивченій концентраційній області, температурному та часовому діапазонах не спостерігається реверсія за крутним моментом М на плато вулканізації СКМС-30 АРК за наявності бентоніту як активатора.

Процес сірчаної вулканізації бутадієн-метилстирольного каучуку, активований 5,0 мас.ч. бентоніту, характеризується вдвічі меншою тривалістю індукційного періоду вулканізації за показником t_S, ніж з 5,0 мас.ч. традиційного оксиду цинку, і має тенденцію до зменшення абсолютної різниці з підвищенням температури (рис. 4,а). Залежність рівня показника t_S від вмісту бентоніту та оксиду цинку в бінарній системі близька до їх адитивної дії на дану стадію вулканізації.

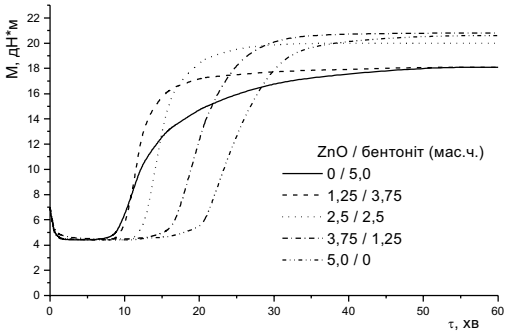

Рис. 3. Кінетичні криві процесу сірчаної вулканізації при 155^{0}С модельних еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК з різним вмістом бентоніту та оксиду цинку

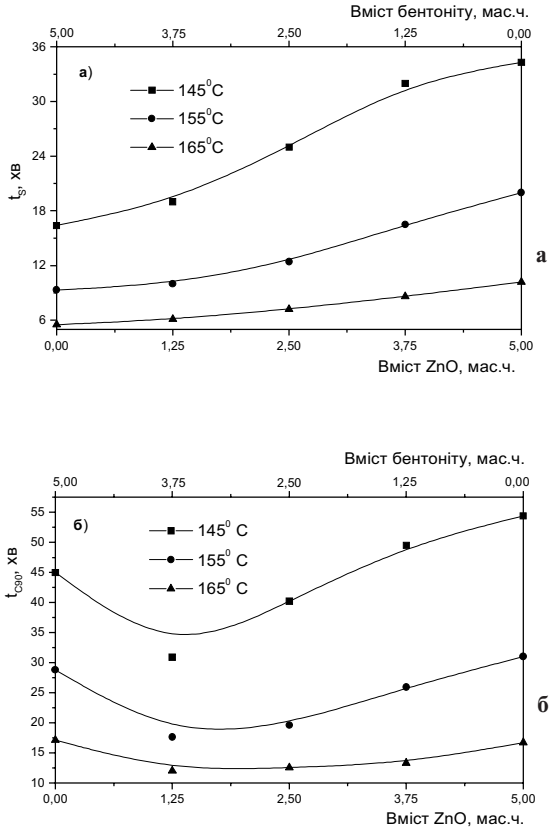

Рис. 4. Вплив співвідношення бентоніту та оксиду цинку на час початку вулканізації t_S (а) та оптимальний час вулканізації t_{C90} (б) СКМС-30 АРК при різних температурах

Еластомерні композиції з 5,0 мас.ч. бентоніту при 145^{0}С мають лише на 17% менший рівень показника оптимальний час вулканізації t_{C90}, ніж з рівномасовим вмістом оксиду цинку, а з підвищенням температури вулканізації ця різниця майже нівелюється (рис. 4,б). Характер залежностей t_{C90} від співвідношення бентоніту та оксиду цинку в системі близький до адитивного при 165^{0}С і має екстремальний характер з мінімумом при 155^{0}С та 145^{0}С при їх концентрації 3,5 мас.ч. бентоніту+1,25 мас.ч. оксиду цинку. Це свідчить про певний синергізм в системі активаторів за дією на стадії утворення вулканізаційних зв'язків.

Враховуючи фундаментальні погляди на явище синергізму в дії комбінації двох інгредієнтів гумових сумішей [9], систему активаторів «бентоніт–оксид цинку» за впливом на рівень показника відносний ступінь зшивання DM СКМС-30 АРК слід характеризувати як синергічну при 145^{0}С, семісинергічну – при 155^{0}С, близьку до антагонізму – при 165^{0}С (рис. 5,а). Тобто, на характер дії даної системи активаторів, щільність та термостабільність вулканізаційних зшивок впливає вміст складових. Найбільший відносний ступінь зшивання за рахунок утворення термолабільних структур одержується в разі використання 2,5 мас.ч. бентоніту і 2,5 мас.ч. оксиду цинку.

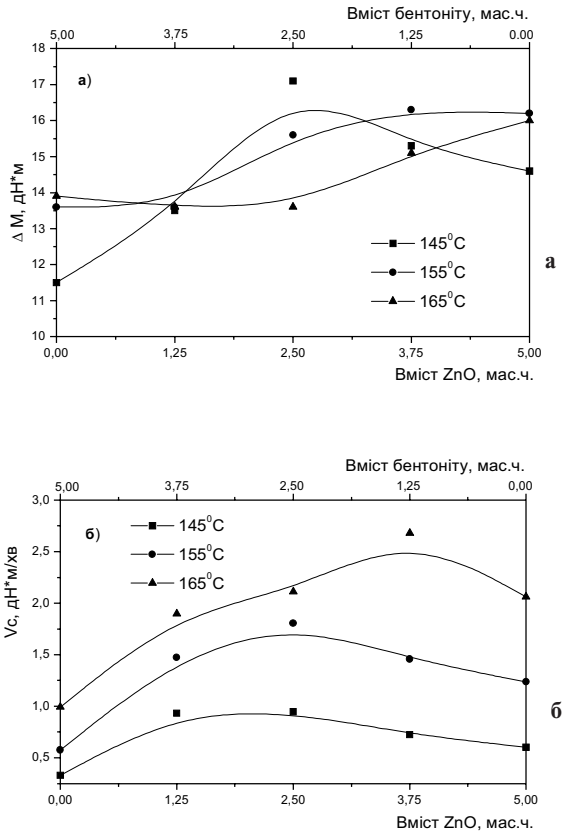

Рис. 5. Вплив співвідношення бентоніту та оксиду цинку на відносний ступінь зшивання ΔМ (а) та швидкість вулканізації V_C (б) СКМС-30 АРК при різних температурах

За значенням показника швидкості вулканізації з врахуванням зміни рівня крутного моменту на стадії активного утворення вулканізаційних зшивань V_C для дослідної системи активаторів спостерігається синергізм, але його концентраційний максимум змінюється в залежності від температури процесу: для температури вулканізації 145^{0}С – це 3,75 мас.ч. бентоніту +

+ 1,25 мас.ч. оксиду цинку; для температури вулканізації 155^{0}С – це 2,5 мас.ч. бентоніту+ +2,5 мас.ч. оксиду цинку; для температури вулканізації 165^{0}С – це 1,25 мас.ч. бентоніту+ +3,75 мас.ч. оксиду цинку (рис. 5,б). Звідси випливає, що ефективність використання бентоніту як активатора спільно з оксидом цинку підвищується при більш низьких температурах вулканізації дієнового каучуку.

Враховуючи відомий факт, що показники вмісту вільної сірки ($S_в$) в складі гум та умовне напруження при заданому подовженні (f_{300}) значною мірою корелюють зі щільністю вулканізаційних зшивань, було визначено ці характеристики еластомерних композицій в оптимумі вулканізації. Отримані екстремальні залежності рис. 6 свідчать про синергізм дослідженої системи активаторів з максимумом при введені 1,25 мас.ч. бентоніту і 3,75 мас.ч. оксиду цинку та при рівномасовому вмісті бентоніту та оксиду цинку – 2,5 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучуку. Спостерігається також кореляція $S_в$ та f_{300} з раніше розглянутим реометричним показником ΔМ еластомерних композицій при 145^{0}С (рис. 5, 6).

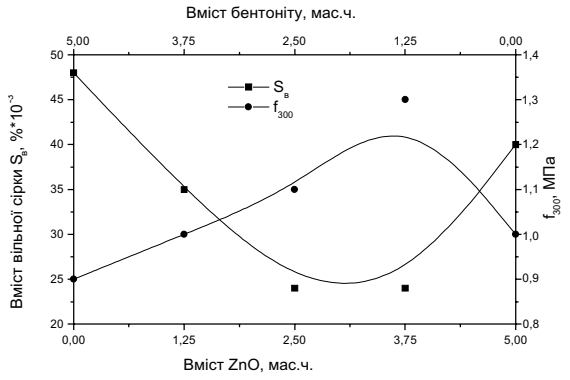

Рис. 6. Вплив співвідношення бентоніту та оксиду цинку на вміст вільної сірки ($S_в$) та умовне напруження при 300% подовженні (f_{300}) гум з СКМС-30 АРК

За фізико-механічними показниками гуми з дослідною системою активаторів за нормальних умов випробувань володіли близькими значеннями до рівня показників контрольної гуми з 5,0 мас.ч. оксиду цинку до концентрації бентоніту 2,5 мас.ч. Подальше підвищення вмісту бентоніту в системі активаторів призводить до зростання рівня показника відносного подовження при розриві є, зменшення рівня твердості та еластичності гум. Бентоніт як індивідуальний активатор та спільно з оксидом цинку не погіршує температуростійкість вулканізатів на основі бутадієн-метилстирольного каучуку, але позитивно впливає на їх стійкість до теплового старіння (рис. 7): теплостійкість вулканізатів з бінарною системою активаторів за наявності бентоніту за показником умовної міцності при розтягуванні f_p (S_{fp}) покращується за екстремальною залежністю.

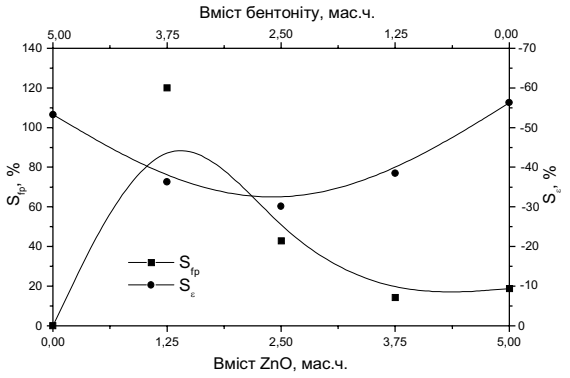

Рис. 7. Вплив співвідношення бентоніту та оксиду цинку на зміну показників умовної міцності при розтягуванні (S_{fp}) та відносного подовження при розриві ($S_ε$) гум з СКМС-30 АРК після теплового повітряного старіння при 100^{0}С на протягом 72 год

Висновки

Таким чином, експериментально встановлено, що тонкодисперсний алюмосилікатний мінерал бентоніт є ефективним активатором сірчаної вулканізації дієнових каучуків. Особливістю дії бентоніту в порівнянні з традиційним активатором оксидом цинку є вища його активність на різних стадіях процесу вулканізації. З погляду сучасної хімічної теорії сірчаної вулканізації [10], вірогідно, це є, по-перше, результатом активної хемосорбції на поверхні бентоніту прискорювача, стеаринової кислоти та сірки з утворенням термолабільного сульфуруючого комплексу і початкових полісульфідних зшивань, по-друге, повільної реакції «дозрівання» вулканізаційних зшивань з покращенням фізико-механічних показників гум в процесах поствулканізації або експлуатації. За результатами досліджень синергічної за дією бінарної системи активаторів «бентоніт – оксид цинку» показана можливість дворазового скорочення вмісту традиційного активатора.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Свойства* резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. Научное издание / Овчаров В.И., Бурмистр М.В., Смирнов А.Г. и др. – М.: Изд. дом «САНТ-ТМ», 2001. – 400 с.

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. *Охтіна О.В.* Створення нових систем активаторів сірчаної вулканізації еластомерів: Автореф. дис...канд. техн. наук: 05.17.06 / ДВНЗ УДХТУ. – Дніпропетровськ, 2002. –

19 с.

4. *Качкуркіна І.А.* Розробка гум з цинк- та кремнійвмісними композиційними добавками: Автореф. дис...канд. техн. наук: 05.17.06 / ДВНЗ УДХТУ. – Дніпропетровськ, 2007. – 20 с.

5. *Соколова Л.О.* Розробка еластомерних композицій адгезійного призначення з модифікованим нітрогеновмісними сполуками монтморилонітом: Автореф. дис...канд. техн. наук: 05.17.06 / ДВНЗ УДХТУ. – Дніпропетровськ, 2009. – 20 с.

6. *Овчаров В.И., Соколова Л.А.* Эластомерные композиции с наноразмерным оксидом цинка плазмохимической технологии // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С.77-81.

7. *Про можливість* використання бентоніту як наповнювача еластомерних композицій / В.І. Овчаров, Л.О. Соколова, О.В. Охтіна, І.В. Суха // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 2. – С.135-138.

8. *Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Климов Н.С.* Общая технология резины. – М.: Химия, 1968. – 560 с.

9. *Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н.* Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. – М.: Химия, 1980. – 264 с.

10. *Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичёв В.П.* Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. – М.: Химия, 1976. – 368 с.

Надійшла до редакції 25.07.2013