

Химические науки

УДК 678.6

*И. Б. Шилов, С. В. Фомин, И. А. Мансурова, А. А. Бурков***ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕВЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ**

В статье приведены результаты исследований по созданию смесевых пластификаторов для каучуков разной природы. Исследовали резины на основе, бутадиен-стирольного (СКМС-30 АРК), хлоропренового (наирита КР), изопренового (СКИ-3) и бутадиен-нитрильных каучуков (СКН-18 АСМ, СКН-26 АСМ, СКН-40 АСМ). В качестве пластификаторов исследовали трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), дибутилфталат (ДБФ) и масло ПН-6ш. Выбор смесевых пластификаторов был проведен на основе данных по совместимости пластификаторов с каучуками.

Рассматривается влияние соотношения выбранных пластификаторов на технологические характеристики резиновых смесей и упруго-прочностные характеристики вулканизатов. Для определения характеристик резиновых смесей и вулканизатов применяли стандартизованные методики.

В настоящее время смесевые пластификаторы редко используются в резиновой промышленности. Надеемся, что приведенные в статье рекомендации будут полезны для резиновой промышленности.

Цель статьи предоставить рекомендации для улучшения характеристик резин при использовании смесевых пластификаторов.

Статья адресована, главным образом, специалистам в области резиновых технических изделий, а также студентам, аспирантам и преподавателям кафедр «Химия и технология переработки эластомеров» и «Химия и технология переработки полимеров».

Ключевые слова: пластификаторы, резиновые смеси, вулканизаты.

Ранее было показано, что применение смесей пластификаторов эфира пентаэритрита и синтетических жирных кислот $C_5 - C_9$ (ПЭТ) и три (β-хлорэтил) фосфата (ТХЭФ) приводит к улучшению условной прочности при

Химические науки

растяжении и сопротивления раздиру вулканизатов на основе наирита КР и СКН-40АСМ на 15–30% по сравнению с вулканизатами, содержащими индивидуальные пластификаторы. При этом совместимость смесевых пластификаторов с исследованными каучуками была выше, чем у индивидуальных пластификаторов [1].

При исследовании смесевых пластификаторов масло ПН-6 - стабилит-18 для неполярных каучуков бутадиен-стирольного и изопренового каучуков было обнаружено, что при увеличении содержания масла ПН-6 в составе смесевых пластификаторов улучшается совместимость смесевых пластификаторов, улучшаются физико-механические свойства вулканизатов. При этом изменение всех показателей происходит аддитивно [2].

Было целесообразно провести исследование смесевых пластификаторов для резин на основе каучуков с различной полярностью.

В настоящей работе исследовали резины на основе, бутадиен-стирольного (СКМС-30 АРК), хлоропренового (наирита КР), изопренового (СКИ-3) и бутадиен-нитрильных каучуков (СКН-18 АСМ, СКН-26 АСМ, СКН-40 АСМ).

В качестве пластификаторов исследовали трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), дибутилфталат (ДФБ) и масло ПН-бш.

Предварительно было показано, что с ПН-6 лучше всего совмещаются вулканизаты на основе каучука СКИ-3, с ДБФ – вулканизаты на основе каучука СКН-18 АСМ, а с ТХЭФ – вулканизаты на основе каучука СКН-40 АСМ.

Для выбора смесевых пластификаторов предварительно оценивали содержание пластификаторов в ненаполненных вулканизатах стандартных резиновых смесей на основе исследуемых каучуков после проведения равновесного набухания.

Для этого проводили набухание вулканизатов в одном пластификаторе до достижения равновесной степени набухания, затем набухание проводили в другом пластификаторе также до достижения равновесной степени набухания.

Химические науки

По результатам испытаний рассчитывали массовое соотношение пластификаторов в исследуемых вулканизатах. При этом было введено допущение: при повторном набухании вулканизата во втором пластификаторе диффузия первого пластификатора в фазу другого не происходит. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

По результатам таблицы 1 можно сделать вывод, что для дальнейшего изучения влияния пластификаторов на свойства вулканизатов, интересны смеси на основе каучука СКН-18 АСМ с ТХЭФ и ПН-6, каучука СКН-26 АСМ с ТХЭФ и ДБФ и каучука СКМС-30 АРК с ПН-6 и ДБФ. Предполагалось, что для этих сочетаний смесевых пластификаторов с каучуками можно добиться улучшения характеристик резин.

Таблица 1

Соотношение пластификаторов в ненаполненных вулканизатах при последовательном набухании в двух разных пластификаторах

Резиновая смесь на основе	Соотношение пластификаторов, %					
	ТХЭФ-ПН-6	ПН-6 - ТХЭФ	ТХЭФ - ДБФ	ДБФ - ТХЭФ	ДБФ - ПН-6	ПН-6 - ДБФ
СКН-18 АСМ	68:32	28:72	*	91:9	96:4	*
СКН-26 АСМ	87:13	10:90	*	69:31	98:2	*
СКН-40 АСМ	93:7	3:97	34:66	*	99:1	*
Наирит КР	17:82	81:19	*	10:90	94:6	*
СКИ-3	*	15:85	*	54:46	*	75:25
СКМС-30 АРК	3:97	92:8	*	91:9	55:45	19:81

* – оптимальное соотношение пластификаторов определить не удалось, т. к. в ходе эксперимента масса образцов не увеличивалась, а уменьшалась.

Индивидуальные и смесевые пластификаторы исследовали в составах резиновых смесей, которые приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Состав смеси на основе каучука СКН-18 АСМ и СКН-26 АСМ

Наименование ингредиентов	Массовые части	Массовые проценты
Каучук	100,0	59,24
Сера	1,5	0,89
Оксид цинка	5,0	2,96
Стеарин	1,5	0,89
Каптакс	0,8	0,47

Химические науки

П 514	22,5	13,33
П 234	22,5	13,33
Пластификатор	15,0	8,89
Всего	168,8	100,00

На основе каучука СКН-18 АСМ исследованы смеси с пластификаторами: ТХЭФ и ПН-6ш.
 На основе каучука СКН-26 АСМ исследованы смеси с пластификаторами: ТХЭФ и ДБФ.

Таблица 3

Состав смеси на основе каучука марки СКМС-30 АРК

Наименование ингредиентов	Массовые части	Массовые проценты
Каучук	100,0	56,66
Сера	2,0	1,13
Оксид цинка	5,0	2,83
Альтакс	3,0	1,70
Стеарин	1,5	0,85
П 234	50,0	28,33
Пластификатор	15,0	8,50
Всего	176,5	100,00
В качестве пластификатора исследовали ДБФ и ПН-6ш.		

Резиновые смеси изготовляли на вальцах по стандартному режиму и вулканизовали в гидравлическом прессе с электрообогревом.

Для резиновых смесей на основе каучука СКН-18 АСМ и каучука СКН-26 АСМ при температуре 160°C оптимум вулканизации составлял 15 минут, а для резиновых смесей на основе каучука СКМС-30 АРК при температуре 153°C – 20 минут.

Упруго-прочностные свойства вулканизатов со смесевыми и индивидуальными пластификаторами приведены в таблицах 4–6.

Таблица 4

Упруго-прочностные свойства вулканизатов на основе каучука СКН-18 АСМ

Соотношение ТХЭФ : ПН-6ш	f_{100} , МПа	f_{300} , МПа	f_p , МПа	ϵ_p , %	Θ , %
100:0	1,1	3,5	11,5	690	34
70:30	1,4	3,8	12,9	660	24
50:50	1,4	4,6	14,5	600	19
30:70	1,3	4,9	14,2	580	15
0:100	1,4	5,9	15,0	560	21

Химические науки

По приведенным данным следует, что комплекс упруго-прочностные свойства вулканизатов на основе каучука СКН-18 АСМ улучшается при увеличении в составе смесового пластификатора масла ПН-6ш

Таблица 5

Упруго-прочностные свойства вулканизатов на основе каучука СКН-26 АСМ

Соотношение ТХЭФ : ДБФ	f_{100} , МПа	f_{300} , МПа	f_p , МПа	ϵ_p , %	Θ , %
100:0	1,0	3,8	12,9	680	33
70:30	1,1	3,9	13,6	680	29
50:50	1,2	4,0	13,7	710	34
30:70	1,3	4,1	14,8	680	31
0:100	1,0	3,3	11,3	690	35

По приведенным данным следует, что преимуществом по упруго-прочностным свойствам имеют вулканизаты на основе каучука СКН-26 АСМ со смесовым пластификатором ТХЭФ – 30% ДБФ – 70%. При этом соотношении пластификаторов наблюдаются наибольшие значения напряжений при 100% и 300% удлинении.

Таблица 6

Упруго-прочностные свойства вулканизатов на основе каучука СКМС-30 АРК

Соотношение ДБФ : ПН-6	f_{100} , МПа	f_{300} , МПа	f_p , МПа	ϵ_p , %	Θ , %
100:0	3,2	14,6	16,2	330	11
80:20	2,1	11,4	17,9	420	12
50:50	2,0	10,0	18,0	470	10
20:80	1,7	9,2	19,4	490	18
0:100	2,9	12,1	17,0	410	14

По приведенным данным следует, что преимуществом по прочности и относительному удлинению имеют вулканизаты на основе каучука СКМС-30 АРК со смесовым пластификатором ДБФ – 20% и ПН-6 – 80%. При этом соотношении пластификаторов наблюдаются наименьшие значения напряжений при 100% и 300% удлинении.

Химические науки

У резиновых смесей со смесевыми и индивидуальными пластификаторами определяли вязкость по муни M_t , способность к подвулканизации смесей и скорость вулканизации $t_{35} - t_5$ на пластомере РМГИ. Результаты исследований представлены в таблице 7 – 9.

Таблица 7

Технологические свойства резиновой смеси на основе каучука СКН-18 АСМ

Соотношение ТХЭФ : ПН-6	Вязкость (M_t), ед. Муни	Скорчинг при 140°C			
		Mmin	$t_{5,c}$	$t_{35,c}$	$t_{35} - t_{5,c}$
100:0	14МБ1+4(100°C)	5	6,7	9,2	2,5
70:30	16МБ1+4(100°C)	4	7,5	9,6	2,1
50:50	18МБ1+4(100°C)	7	8,6	9,8	1,2
30:70	20МБ1+4(100°C)	8	6,6	7,9	1,3
0:100	21МБ1+4(100°C)	15	6,0	7,0	1,0

Таблица 8

Технологические свойства резиновой смеси на основе каучука СКН-26 АСМ

Соотношение ТХЭФ : ДБФ	Вязкость (M_t), ед. Муни	Скорчинг при 140°C			
		Mmin	$t_{5,c}$	$t_{35,c}$	$t_{35} - t_{5,c}$
100:0	20МБ1+4(100°C)	4	6,7	8,7	2,0
70:30	13МБ1+4(100°C)	3	7,4	10,8	3,4
50:50	15МБ1+4(100°C)	2	8,0	11,5	3,5
30:70	12МБ1+4(100°C)	1	9,7	12,8	3,1
0:100	15МБ1+4(100°C)	1	10,8	15,2	4,4

Таблица 9

Технологические свойства резиновой смеси на основе каучука СКМС-30 АРК

Соотношение ДБФ : ПН-6	Вязкость (M_t), ед. Муни	Скорчинг при 140°C			
		Mmin	$t_{5,c}$	$t_{35,c}$	$t_{35} - t_{5,c}$
100:0	17МБ1+4(100°C)	13	8,2	10,2	2,0
80:20	22МБ1+4(100°C)	12	8,7	11,2	2,5
50:50	17МБ1+4(100°C)	11	8,5	11,3	2,8
20:80	19МБ1+4(100°C)	7	9,0	11,7	2,7
0:100	23МБ1+4(100°C)	10	11,3	13,8	2,5

Согласно приведенным данным для смесей на основе каучука СКН-18 АСМ вязкость уменьшается, скорость вулканизации увеличивается, при увеличении в составе смесевых пластификаторов ТХЭФ - ПН-6 трихлорэтилфосфата.

Химические науки

Согласно приведенным данным для смесей на основе каучука СКН-26 АСМ в целом вязкость уменьшается, скорость вулканизации увеличивается, при увеличении в составе смесевых пластификаторов ТХЭФ - ДБФ дибутилфталата. Однако сравнительно низкой вязкостью и высокой скоростью вулканизации обладают смеси со смесевым пластификатором ТХЭФ – 30% ДБФ – 70%.

Согласно приведенным данным для смесей на основе каучука СКМС-30 АРК четкой закономерности влияния смесевых пластификаторов на вязкость и скорость вулканизации не обнаружено. Однако сравнительно низкой вязкостью и высокой скоростью вулканизации обладают смеси со смесевыми пластификаторами ДБФ:ПН-6 50:50 и 20:80.

Таким образом, для улучшения характеристик резиновых смесей и вулканизаторов на основе каучука СКН-26 АСМ можно рекомендовать смесевой пластификатор ТХЭФ – 30% ДБФ – 70%, для улучшения характеристик резиновых смесей и вулканизаторов на основе каучука СКМС-30 АРК можно рекомендовать смесевой пластификатор ДБФ – 20% и ПН-6 – 80%.

Список литературы

1. Шилов И. Б., Хлебов Г. А., Фомин С. В. Исследование смесевых сложноэфирных пластификаторов. // 9-я науч.-практ. конф. резинщиков «Сырье, материалы, технология» : тез. докл. – М., 2002. – С. 270–271.
2. Шилов И. Б., Хлебов Г. А., Фомин С. В. Исследование смесевых пластификаторов : (тезисы) // Десятая Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии» – 2004. – Волгоград, 2004. – С. 84–85.

ШИЛОВ Иван Борисович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: ishi124@yandex.ru

Химические науки

ФОМИН Сергей Валерьевич – кандидат технических наук, директор института химии и экологии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: rubber_zerg@mail.ru

МАНСУРОВА Ирина Алексеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: I.A.Mansurova@yandex.ru

БУРКОВ Андрей Алексеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: andrey_burkov@mail.ru