

Л. И. Мургазина, А. Р. Гарифуллин, И. А. Никульцев,
Р. Ф. Фатхуллин, Р. А. Ахмедьянова, Д. Г. Милославский,
Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕОТВЕРЖДАЕМЫХ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА ПЛАСТИФИКАТОРАМИ

Ключевые слова: неотверждаемые герметики, пластификаторы, этиленпропилендиеновый каучук, физико-механические свойства, адгезия, эффективная вязкость.

Изучено влияние пластификаторов И-8А, ПН-6Ш, эпоксицированного масла ЭПМ-46 на свойства неотверждаемых композиций на основе этиленпропилендиенового каучука. Установлено, что содержание и природа пластификаторов оказывает существенное влияние на комплекс физико-механических, адгезионных и вязкостных свойств таких композиций, и наиболее эффективно можно регулировать свойства неотверждаемых герметиков используя ароматический пластификатор ПН-6Ш.

Keywords: non-curing sealants, plasticizers, ethylenepropylenediene rubber, physical and mechanical properties, adhesion, effective viscosity.

Investigated the effect of the content plasticizers I-8A, PN-6SH and epoxidized oil on properties non-curing compositions based on ethylene-propylene rubber (EPDM). Found that the content and nature of plasticizers has a significant impact on the set of physic-mechanical properties of adhesion and viscosity of such compositions.

В композициях на основе неполярных каучуков, как правило, используются пластификаторы нефтяного происхождения, которые направлены на улучшение технологических и эластических свойств, повышение морозостойкости и клейкости, снижение вязкости, позволяющие повысить содержание наполнителей, и как следствие, снизить стоимость готового герметика [1].

Для разработки неотверждаемых композиций на основе эластомеров, необходимо иметь представление о влиянии используемых пластификаторов на когезионную прочность и на вязкость композиций, как в условиях переработки, так и при эксплуатации, а также на их адгезию к субстратам.

Эффективность пластификаторов определяется несколькими факторами:

- совместимостью с эластомером и остальными компонентами герметизирующей композиции;

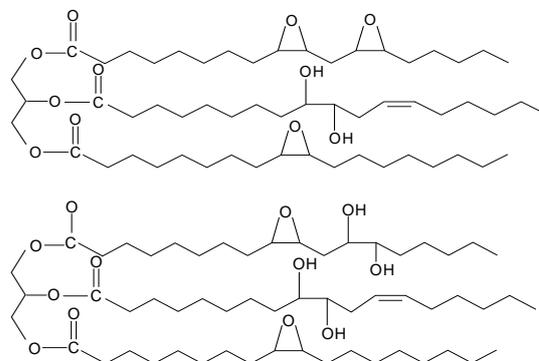
- вязкостью – способностью регулировать пласто-эластические свойства герметика, тем самым обеспечивая максимальный контакт на границе раздела герметик-субстрат.

На эффективность пластификатора будут влиять не только природа эластомера, но и наполнители [2], адгезионные добавки и т.д., вводимые в состав герметиков.

Наиболее подходящими для неполярных каучуков являются пластификаторы алифатического типа (например, промышленное и вазелиновое масла). Также известно, что эффективными для композиций на основе бутилкаучука (БК) и этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ) могут быть пластификаторы, содержащие наряду с алифатическими и ароматические фрагменты, например, нефтяное масло ПН-6Ш [3, 4]. С учетом этого принципа, представляет интерес оценка эффективности эпоксицированного подсолнечного масла, представляющего собой продукт

эпоксицирования растительного масла из семян подсолнечника [5].

Герметики получали на пластикордере «Brabender», при скорости вращения роторов 60 об/мин в течение 6 мин и температуре 80°C. Использовался этиленпропилендиеновый каучук марки СКЭПТ-50 (ОАО «Нижекамскнефтехим»). В качестве наполнителя применялся природный карбонат кальция меловых карьеров марки МТД-2 (Белгородского месторождения) в количестве 150 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Пластификаторы: промышленное масло марки И-8А (производитель – ОАО «Славнефть-ЯНОС», ГОСТ 20799-88), нефтяное масло марки ПН-6Ш (производитель – ООО «ЛЛК-Интернешнл», ТУ 38.1011217-8), эпоксицированное подсолнечное масло марки ЭПМ-46 – степень эпоксицирования 46%, содержание эпоксицидного кислорода 3,95% мас. (получено на кафедре технологии синтетического каучука ФГБОУ ВПО «КНИТУ»), представляет собой смесь следующих структур:



В качестве адгезионной добавки применялась канифоль (ГОСТ 19113-84) ОАО «Барнаульский канифольный завод». Пластификаторы вводили в композицию следующего состава: СКЭПТ-50 – 100 мас. ч., МТД-2 – 150 мас.ч., ПН-6Ш, ЭПМ-46, И-8А – 0-50 мас.ч., канифоль – 30 мас.ч. Определение

адгезионной прочности герметика к дюралюминию, стеклу, стали – проводилось по ГОСТ 209-75. Физико-механические испытания проводились согласно ГОСТ 269-66. Вязкость герметиков определялась по ГОСТ 7163-84.

Любой «хороший» пластификатор должен образовывать истинный раствор с полимерной основой композиции, что характеризуется снижением вязкости, прочности и увеличением относительного удлинения.

Было установлено, что снижение прочности герметика при введении ЭПМ-46 и И-8А происходит в большей степени, чем для ПН-6Ш (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние содержания пластификаторов на физико-механические свойства неотверждаемых герметиков на основе СКЭПТ, следующего состава: СКЭПТ-50 – 100 мас. ч., МТД-2 – 150 мас.ч., ПН-6Ш, ЭПМ-46, И-8А – 0-50 мас.ч., канифоль – 30 мас.ч

| Пластификаторы | | Когезионная прочность, МПа | Относительное удлинение, % |
|----------------|----|----------------------------|----------------------------|
| ПН-6Ш | 0 | 0,71 | 150 |
| | 10 | 0,53 | 113 |
| | 20 | 0,39 | 110 |
| | 30 | 0,3 | 158 |
| | 40 | 0,25 | 150 |
| | 50 | 0,23 | 170 |
| И-8А | 0 | 0,71 | 150 |
| | 10 | 0,25 | 470 |
| | 20 | 0,22 | 330 |
| | 30 | 0,12 | 80 |
| | 40 | 0,11 | 65 |
| | 50 | 0,05 | 50 |
| ЭПМ-46 | 0 | 0,71 | 150 |
| | 10 | 0,21 | 367 |
| | 20 | 0,21 | 278 |
| | 30 | 0,12 | 150 |
| | 40 | 0,09 | 70 |
| | 50 | 0,02 | 60 |

И-8А ведет себя как истинный пластификатор, пластифицируя каучук, что приводит к снижению прочности герметика (табл. 1). Одновременно, ослабевает уровень межфазных взаимодействий между эластомером и наполнителем, вследствие увеличения содержания пластификатора на границе раздела фаз, повышается гетерогенность наполненной композиции, что в итоге приводит к уменьшению прочности.

В случае использования ПН-6Ш меньшее падение прочности, по видимому, связано с тем, что наряду с пластифицирующим эффектом он проявляет поверхностно-активные свойства на границе раздела

каучук – наполнитель, ориентируя полярными ароматическими фрагментами к полярной поверхности карбоната кальция, а неполярными к СКЭПТ, тем самым увеличивая уровень межфазных взаимодействий по сравнению с неполярными пластификаторами.

Прочность герметика при использовании эпоксицированного масла снижается более интенсивно, чем с ПН-6Ш. Это связано, по-видимому, в первую очередь с плохой совместимостью эпоксицированного масла и СКЭПТ, что подтверждается большой разностью их параметров растворимости (табл. 2).

Таблица 2 – Характеристики пластификаторов [3, 5-8]

| Характеристика | ПН-6Ш | И-8А | ЭПМ-46 | |
|---|-----------------------|--------------|--------|---|
| Групповой состав, % | | | | |
| Углеводороды | Парафино-нафтеновые | 8-10 | 72,7 | - |
| | Легкие-ароматические | 82-90 | 6,8 | - |
| | Средние-ароматические | | 9,6 | - |
| | Тяжелые-ароматические | | 9,8 | - |
| смолы | 7,0-8,0 | 1,1 | - | |
| Параметр растворимости δ , (кДж/см ³) ^{0,5} | 17,5 | 16,1 | 18,9 | |
| Параметр растворимости СКЭПТ $\delta = 16,79$ (кДж/см ³) ^{0,5} | | | | |
| Разность параметров растворимости СКЭПТ и пластификаторов | 0,75 | 0,69 | 2,12 | |
| Совместимость с полимерной матрицей | Хорош. | Хорош. | Плохая | |
| Кинематическая вязкость при 40°С, м ² /с | 33-40* | 9-11 | 282 | |
| Плотность при 20°С, кг/м ³ | 960-980 | не более 880 | 950 | |

*при 100°С

Существенные различия наблюдаются и при оценке влияния пластификаторов на относительное удлинение герметиков. Зависимости относительного удлинения герметика от содержания ЭПМ-46 или И-8А имеют экстремальный характер (табл.2), с максимальным значением при 10 мас.ч. пластификатора. В случае ПН-6Ш с повышением содержания пластификатора наблюдается некоторое увеличение относительного удлинения. По-видимому, увеличение относительного удлинения также связано с улучшением совместимости компонентов композиции, обусловленным дифильной природой этого пластификатора.

Учитывая различную природу И-8А и ЭПМ-46 резкое падение относительного удлинения при

увеличении содержания пластификаторов выше 10 мас.ч. имеет разные причины.

Появлению максимума при небольшом (10 мас.ч.) содержании пластификатора И-8А связано, с проявлением пластифицирующего эффекта. При содержании пластификатора более 10 мас.ч. происходит усиление процессов разделения фаз (полярный твердый наполнитель (мел) – «раствор» неполярного каучука в неполярном пластификаторе), что в итоге приводит к ухудшению относительного удлинения (табл. 3).

Эпоксидированное масло, ведет себя как межструктурный пластификатор, плохо совмещаясь с каучуком, проявляет эффект смазки, что при небольшом его содержании (до 10 мас.ч.) увеличивает подвижность макромолекул каучука и приводит к увеличению относительного удлинения. Дальнейшее увеличение содержания пластификатора, за счет выделения его в отдельную фазу, приводит к ухудшению свойств герметика, в том числе и относительного удлинения.

Таблица 3 – Влияние содержания пластификаторов на адгезионную прочность герметиков. Содержание пластификаторов ЭПМ-46, И-8А и ПН-6Ш 0-50 мас.ч.

| Пластификаторы | | Адгезионная прочность, МПа | | | Характер разрушения | | |
|----------------|----|----------------------------|-------|--------|---------------------|--------|--------|
| | | Дюраль | Сталь | Стекло | Дюраль | Сталь | Стекло |
| ПН-6Ш | 0 | 0,6 | 0,59 | 0,3 | Смеш. | Смеш. | Смеш. |
| | 10 | 0,65 | 0,59 | - | Смеш. | Смеш. | Смеш. |
| | 20 | 0,53 | 0,35 | 0,45 | Смеш. | Смеш. | Смеш. |
| | 30 | 0,53 | 0,51 | - | Смеш. | Смеш. | Смеш. |
| | 40 | 0,4 | 0,32 | 0,44 | Смеш. | Смеш. | Смеш. |
| | 50 | 0,34 | 0,29 | 0,4 | Когез. | Когез. | Когез. |
| И-8А | 0 | 0,6 | 0,59 | 0,3 | Смеш. | Смеш. | Смеш. |
| | 10 | 0,55 | 0,43 | - | Смеш. | Смеш. | Смеш. |
| | 20 | 0,68 | 0,4 | 0,51 | Когез. | Когез. | Когез. |
| | 30 | 0,15 | 0,11 | - | Адгез. | Адгез. | Адгез. |
| | 40 | 0,09 | 0,19 | 0,26 | Адгез. | Адгез. | Адгез. |
| | 50 | 0,05 | 0,12 | 0,1 | Адгез. | Адгез. | Адгез. |
| ЭПМ-46 | 0 | 0,6 | 0,59 | 0,3 | Смеш. | Смеш. | Смеш. |
| | 10 | 0,37 | 0,43 | - | Смеш. | Смеш. | Смеш. |
| | 20 | 0,31 | 0,27 | 0,41 | Смеш. | Смеш. | Смеш. |
| | 30 | 0,1 | 0,13 | - | Адгез. | Адгез. | Адгез. |
| | 40 | 0,13 | 0,15 | 0,09 | Адгез. | Адгез. | Адгез. |
| | 50 | 0,08 | 0,06 | 0,04 | Адгез. | Адгез. | Адгез. |

Природа и содержание пластификаторов также оказывают влияние на адгезию герметиков к различным субстратам. Величина и характер изменения адгезии герметика к субстратам определяется взаимным влиянием многих факторов, основными из которых являются следующие:

1. Снижение вязкости герметика, которое способствует повышению адгезии (как в случае И-8А (табл. 2)), вследствие, лучшего «затекания» в структуру субстрата и увеличения площади контакта.

2. Снижение прочности герметика, в результате, уровень адгезии может определяться уровнем когезионной прочности герметика.

3. Ослабление уровня взаимодействий на границе раздела фаз, в связи с обогащением поверхностного слоя на границе раздела пластификатором.

4. Различия в параметрах кислотности субстрата и герметизирующей композиции, определяющие уровень кислотно-основных взаимодействий на границе раздела фаз [9].

Характер разрушения при увеличении содержания И-8А до 20 мас.ч. меняется со смешанного на когезионный, а при дальнейшем увеличении на адгезионный по причинам высказанным выше.

С увеличением содержания ПН-6Ш падение адгезии становится не таким резким, по сравнению с остальными пластификаторами, при 50 мас.ч. наблюдается переход со смешанного на когезионный характер разрушения. Это свидетельствует о том, что снижение адгезии связано с уменьшением когезионной прочности герметика.

В случае эпоксидированного масла, с увеличением его содержания происходит наиболее интенсивное, по сравнению с другими пластификаторами, снижение адгезии, характер разрушения адгезионного соединения изменяется со смешанного на адгезионный при содержании выше 30 мас.ч. Ухудшение адгезии определяется как миграцией пластификатора на поверхность герметика, так и тем, что эпоксидированное масло может снижать эффективность канифоли, как адгезионной добавки, в связи с тем, что карбоксильные группы канифоли могут «блокироваться» эпоксидными группами пластификатора. Уровень адгезии герметика к стали и стеклу несколько ниже, характер ее изменения такой же как и для дюралюминия.

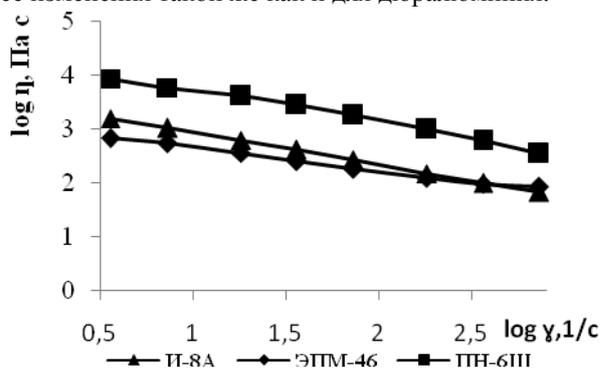


Рис. 1 – Влияние пластификаторов на эффективную вязкость герметиков при 120° С. Содержание пластификаторов – 20 мас.ч.

Литература

Исследуемые герметики ведут себя как неньютоновские жидкости во всем интервале скоростей сдвига ($1-20 \text{ с}^{-1}$). Влияние пластификаторов на вязкость герметиков коррелирует с кинематической вязкостью самих пластификаторов (рис. 1., табл. 1),

Наименьшая вязкость герметиков с ЭПМ-46, по-видимому, связана с тем, что он ведет себя как межструктурный пластификатор, взаимодействуя только с молекулами находящимися на поверхности вторичных (надмолекулярных) структурных образований. При этом проявляется эффект «смазки», выражающийся в снижении вязкости герметика.

Таким образом, по результатам проведенных исследований наиболее подходящим для неотверждаемых герметиков на основе СКЭПТ из изученных пластификаторов является ПН-6Ш. По-видимому, это связано, во-первых, с хорошей совместимостью с каучуком (табл.1), во-вторых, с высокой вязкостью и плотностью ПН-6Ш. Как известно, вязкие масла обеспечивают более высокий сдвиг при смешении и поэтому быстрее и лучше вводятся в резиновую смесь, что очень важно в высоконаполненных композициях. [10].

Также важную роль играет дифильная природа этого пластификатора (наличие неполярных фрагментов наряду с полярными ароматическими соединениями), способствующая лучшему взаимодействию на границе раздела фаз неполярного СКЭПТ и полярных мела МТД-2 и канифоли в составе композиции.

ЭПМ-46, судя по полученным результатам, недостаточно эффективен, что в первую очередь связано с его плохой совместимостью со СКЭПТ (табл. 1).

И-8А занимает промежуточное положение. По-видимому, несмотря на хорошую совместимость со СКЭПТ он плохо совмещается с другими компонентами герметика-наполнителем и канифолью.

1. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов/ А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: Эксим, 2000. – 128 с.
2. Миннибаева, Л.А. Влияние природы и содержания карбоната кальция на деформационно-прочностные свойства неотверждаемых герметиков на основе бутадиен-нитрильного каучука/ Л.А. Миннибаева, Л.И. Муртазина, Р.Ю. Галимзянова, Ю.Н. Хакимуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №9. – С. 105-108
3. Литвинова, Т.В. Пластификаторы для резинового производства / Т.В. Литвинова. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971. – 84с.
4. Донцов, А.А. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий / А.А. Донцов, А.А. Канаузова, Т.В. Литвинова. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
5. Милославский, Д.Г. Синтез эпоксицианированных технической олеиновой кислоты и подсолнечного масла на пероксофосфатовольфраматной каталитической системе и их применение: Диссертация канд.техн.наук. – Казань, 2012. – 165 с.
6. Барштейн, Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, В.И. Кириллович, Ю.Е. Носовский – М.: Химия, 1982. – 200 с.
7. Азарова, Ю.В. Влияние типа нефтяного масла на свойства протекторных резин с высоким содержанием осажденного кремнекислотного наполнителя / Ю.В. Азарова, Р.А. Косо, Н.Я. Васильевых // Каучук и резина. – 2004. – №5. – С. 8–11.
8. Сеничев, В.Ю. О пластификации бутадиен-нитрильных каучуков / В.Ю. Сеничев // Каучук и резина. – 2004. – №1. – С. 29–32.
9. Старостина И. А. Применение кислотно-основного подхода к объяснению адгезионных свойств модифицированных каучуковых покрытий/ И.А. Старостина, О.В. Стоянов, Н.В. Махрова, Д.А. Нгуен, М.С. Перова, Р.Ю. Галимзянова, Е.В. Бурдова, Ю.Н. Хакимуллин// Клеи. Герметики. Технологии. 2011. №11. С. 19–21.
10. Большой справочник резинщика. Ч 1. Каучуки и ингредиенты/ Под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744с.

© Л. И. Муртазина – асп. каф. химической технологии переработки эластомеров КНИТУ, Leysanmurtazina88@gmail.com; А. Р. Гарифуллин – магистрант той же кафедры, И. А. Никульцев – магистрант той же кафедры; Р. Ф. Фатхуллин – магистрант той же кафедры; Р. А. Ахмедьянова – д-р техн. наук, проф. кафедры технологии синтетического каучука, Д. Г. Милославский – к.т.н., ведущий инженер каф. общей химической технологии КНИТУ; Р. Ю. Галимзянова – к.т.н., доцент кафедры ТОМЛП КНИТУ; Ю. Н. Хакимуллин – д-р техн. наук, проф. кафедры химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ.