

В ряде работ, посвященных устойчивости полимеров и композиций на их основе к действию высоких температур показано, что величина энергии активации термоокислительной деструкции является важным кинетическим параметром, используемым при изучении механизмов старения и стабилизации полимеров [1]. Ранее были показаны особенности поведения резин на основе этиленпропиленового каучука при высокотемпературных ($T > 180\text{ }^{\circ}\text{C}$) воздействиях, в том числе, в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха [2-4].

Промышленным путем защиты полимеров от старения является введение в полимеры на стадии переработки стабилизаторов. При высокотемпературном воздействии использование стабилизаторов не эффективно, так как они становятся инициаторами цепной реакции деструкции. Целью настоящей работы является анализ влияния наполнителей на кинетические параметры высокотемпературного термоокислительного старения композиций на основе этиленпропиленового каучука и выбор оптимального рецептурного состава. В качестве объектов исследования использовали резины на основе тройного этиленпропиленового каучука СКЭПТ-40, содержащие серную вулканизирующую систему. В качестве наполнителей композиции содержали технический углерод (П514, П234, П803) или коллоидную кремнекислоту (БС-120, БС-50, А-175). Время вулканизации составляло 30 минут при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Термоокислительное старение проводилось в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.024-74. Недеформированные образцы резин подвергались воздействию температуры от 150 до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в среде воздуха. Старение в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха (ОДКВ) проводилось по методике, описанной в [5]. Плоские образцы вулканизатов толщиной 2 мм подвергались воздействию температуры $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов. Полученные результаты физико-механических испытаний резин, которые отражали изменения в процессе старения, обрабатывали в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.707-81. В табл. 1-2 приведены значения кажущейся энергии активации ($E_{акт}$) процесса термоокислительного старения, рассчитанные по изменению физико-механических показателей исследуемых резин. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными. Так, для этиленпропиленового каучука кажущаяся энергия активации термоокислительной деструкции составляет $132,8-177,0$ кДж/моль [6-7]; для серных вулканизатов на основе каучука этого типа в [6] приводится значение $E_{акт} = 73,6$ кДж/моль. Таблица 1 – Параметры процесса старения резин, наполненных техническим углеродом

Наполнитель, марка и содержание, масс.ч.	П234			П514			П803		
	10	30	50	10	30	50	10	30	50
Старение в воздухе	$E_{акт}$, кДж/моль (по K_f)								
	45,4	132,5	85,5	60,3	66,0	84,2	108,9	250,5	112,0
	$E_{акт}$, кДж/моль (по K_{ϵ})								
	42,7	73,5	61,2	61,3	51,0	56,9	85,9	52,9	43,1
Старение в условиях ОДКВ	K_f								
	0,2	0,2	0,4	0,6	0,62	0,3	0,71	–	–
	K_{ϵ}								
	0,2	0,18	0,41	0,31	0,45	0,45	0,38	–	–

Примечание: K_f – коэффициент старения по условной прочности при растяжении; K_{ϵ} – коэффициент старения по относительному

удлинению при разрыве Как видно из представленных данных, Еакт, определенная по изменению прочностных характеристик, для композиций, наполненных коллоидной кремнекислотой, выше, чем техническим углеродом. Это позволяет предположить их более высокую теплостойкость к высокотемпературному термоокислительному старению. Для установления взаимосвязи результатов расчета с теплостойкостью исследуемых эластомерных материалов был проведен корреляционный анализ между кажущейся энергией активации термоокислительного старения и коэффициентами старения в условиях ОДКВ по условной прочности (Kf) и относительному удлинению после разрыва (Kε). Значения полученных коэффициентов корреляции между Еакт и коэффициентами старения резин меньше 0,8, что говорит о слабой корреляционной связи между кажущейся энергией активации термоокислительного старения и экспериментальными параметрами, характеризующими устойчивость исследуемых резин при старении в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха. Можно предположить, что это связано с тем, что деформационно-прочностные показатели эластомерных композиций и их изменение в ходе высокотемпературного термоокислительного старения зависят не только от химической природы полимерной матрицы и наполнителя, но и от наличия в материале микро- и макродефектов [8-10].

Математический аппарат, предлагаемый ГОСТ 9.707-81, основан на уравнении Аррениуса и кинетических уравнениях, которые не позволяют при расчетах учесть дефектность структуры эластомерного композита. Таблица 2 –

Параметры процесса старения резин, наполненных коллоидной кремнекислотой

Параметры	Наполнитель, марка и содержание, масс.ч.	БС-50	БС-120	А-175	10	30	50	10	30	50
Старение в воздухе Еакт, кДж/моль (по Kf)		101,1	109,2	92,2	86,3	120,5	87,4	57,9	85,2	180,2
Еакт, кДж/моль (по Kε)		81,6	72,8	59,9	24,9	78,4	66,3	28,1	55,5	55,4
Старение в условиях ОДКВ Kf	0,3	0,4	0,4	0,4	0,41	0,4	0,36	0,4	0,8	Kε
	0,45	0,41	0,39	0,4	0,42	0,37	0,4	0,3	0,3	

Примечание: условные обозначения см. в табл. 1. На рис. 1 представлены сравнительные характеристики резин наполненных коллоидной кремнекислотой и техническим углеродом.

Критериями сравнения были выбраны начальные физико-механические свойства резин, время изменения прочностных характеристик до достижения значения 3 МПа в температурном интервале 200-300 °С и стоимость наполнителя. Как видно из представленных данных, при использовании в качестве наполнителя коллоидной кислоты, целесообразно выбрать наполнитель аэросил А-175, а при использовании наполнителей из группы технических углеродов предпочтительнее – П-234.

Из сравнения характеристик резин с этими наполнителями видно, что при температуре 200 °С резины наполненные П-234 превосходят остальные композиции, а при более высоких температурах необходимо использовать А-175.

а б Рис. 1 – Сравнительная характеристика резин, наполненных коллоидной кремнекислотой (а) и техническим углеродом

(б) Таким образом, в ходе проведенных исследований было выявлено влияние типа и содержания наполнителя на параметры старения резин на основе этиленпропиленового каучука; определены кинетические параметры процесса термоокислительного старения резин на основе этого типа каучука. Показано, что использование в резинах на основе этиленпропиленового каучука в качестве наполнителя коллоидной кремнекислоты позволяет получить композиции с более высокой кажущейся энергией активации термоокислительного старения; установлено, что кажущаяся энергия активации термоокислительного старения эластомерных композиций не является параметром однозначно определяющим устойчивость резин к высокотемпературному воздействию.