

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, индустриальное 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 «Нижнекамскнефтехим»). 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: индустриальное 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 эпоксидного 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	0,71 150 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, ориентируясь 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°C, м ² /с	33-40*	9-11	282
Плотность при 20°C, кг/м ³	960-980	не более 880	950

*при 100°C 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 пластификатора, мас.ч.	Адгезионная прочность, МПа	Характер разрушения
Дюраль	Сталь	Стекло
ПН-6Ш	0	0,6
0	0,59	0,3
Смеш.	Смеш.	Смеш.
10	0,65	0,59
Смеш.	Смеш.	Смеш.
20	0,53	0,35
0,45	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.	Когез.
И-8А	0	0,6
0,59	0,3	Смеш.
Смеш.	Смеш.	Смеш.
10	0,55	0,43
Смеш.	Смеш.	Смеш.
20	0,68	0,4
0,51	Когез.	Когез.
Когез.	Когез.	Когез.
30	0,15	0,11
Адгез.	Адгез.	Адгез.
Адгез.	Адгез.	Адгез.
40	0,09	0,19
0,26	Адгез.	Адгез.
Адгез.	Адгез.	Адгез.
50	0,05	0,12
0,1	Адгез.	Адгез.
Адгез.	Адгез.	Адгез.
ЭПМ-46	0	0,6
0,59	0,3	Смеш.
Смеш.	Смеш.	Смеш.
10	0,37	0,43
Смеш.	Смеш.	Смеш.
20	0,31	0,27
0,41	Смеш.	Смеш.
Смеш.	Смеш.	Смеш.
30	0,1	0,13
Адгез.	Адгез.	Адгез.
Адгез.	Адгез.	Адгез.
40	0,13	0,15
0,09	Адгез.	Адгез.
Адгез.	Адгез.	Адгез.
50	0,08	0,06
0,04	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 эпоксицированного 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 эпоксицированное 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. Исследуемые герметики ведут себя как неньютоновские жидкости во всем интервале скоростей сдвига (1-20 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.