

УДК 678.7

С.Н. Семенова¹, Р.Р. Сулейманов¹, А.М. Чайкун¹

СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО И МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКОВ В РЕЦЕПТУРЕ МОРОЗОСТОЙКОЙ И ОЗОНОСТОЙКОЙ РЕЗИНЫ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-64-72

Исследована возможность совместного использования этиленпропилендиенового (СКЭПТ-40) и метилфенилсилоксанового (СКТФВ-803) каучуков в рецептуре морозостойкой и озоностойкой резины. Предложены оптимальные соотношения каучуков в резиновой смеси, способ смешения и вулканизирующая система. Определены упругопрочностные и термоморозостойкие характеристики вулканизатов. Показано, что резина на основе СКЭПТ и СКТФВ имеет повышенные физико-механические и морозостойкий показатели по сравнению с уплотнительной резиной марки ИРП-1375 на основе смеси этиленпропиленового и бутадиен-стирольного каучуков.

Ключевые слова: каучуки, этиленпропилендиеновый каучук, силоксановый каучук, морозостойкость, озоностойкость, совместимость, связующий агент, вулканизация.

S.N. Semenova¹, R.R. Suleymanov¹, A.M. Chaykun¹

MIXING ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE AND METHYLPHENYLSILOXANE RUBBERS IN THE FORMULATION OF COLD AND OZONE RESISTANT RUBBER

The possibility of using ethylene-propylene-diene (SKEPT-40) and methylphenylsiloxane (SKTFV-803) rubbers in the formulation of cold-resistant and ozone-resistant rubber was investigated. The optimal ratio of rubber in the rubber mixture, mixing method and vulcanizing system are proposed. The elastic-strength and thermo cold-resistant characteristics of vulcanizates were determined. It is shown that the investigated rubber based on EPDM and SKTFV has improved physicomachanical and cold-resistant indicators compared to the sealing rubber IRP-1375 based on a mixture of ethylene-propylene and butadiene-styrene rubbers.

Keywords: rubber, ethylene-propylene-diene rubber, silicone rubber, cold-resistance, ozone-resistance, compatibility, compatibilizer, vulcanization.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Улучшение эксплуатационных характеристик полимерных композиций является важным направлением работы ФГУП «ВИАМ» [1–5]. Актуальным является создание морозостойких материалов, стойких к климатическим факторам: перепадам температур, озону и кислороду воздуха [6–9].

В данной работе исследована возможность получения озоностойкой и морозостойкой резины на основе смеси этиленпропилендиенового и метилфенилсилоксанового каучуков.

Выбор этиленпропилендиенового каучука связан с высокими механическими показателями, хорошими низкотемпературными свойствами (работоспособность – до -50°C) данного каучука. Малая ненасыщенность этиленпропилендиена (небольшое

количество диеновых связей) обуславливает также высокую озono-, атмосферо- и теплостойкость получаемых на его основе резин.

Метилфенилсилоксановый каучук обладает широким диапазоном рабочих температур (от -90 до $+250^{\circ}\text{C}$), превосходными показателями остаточной деформации при сжатии, стойкостью к озону и старению. Наличие фенильных групп в полимерной цепи увеличивает стойкость резин на его основе к термоокислительным воздействиям. Однако, как у всех силиконовых каучуков, у метилфенилсилоксанового каучука низкие прочностные характеристики.

Совместное использование двух типов каучуков в резиновой смеси позволило бы компенсировать низкие механические показатели силоксанового каучука и расширить температурный диапазон эксплуатации этиленпропилендиенового каучука. Оба указанных каучука благодаря химическому строению также стойки к озонному окислению, так что резина на их основе, вероятно, проявляла бы высокую озоностойкость.

Известно, что этиленпропилендиеновый и силоксановый каучуки, обладая разной химической природой, плохо совместимы в смеси. В научно-технической литературе описаны способы эффективного смешения этиленпропилендиеновых и силоксановых каучуков в присутствии различных связующих агентов. Так, в работах [10, 11] в качестве таких агентов использовали полидиорганосилоксановые смолы, в состав которых входили такие звенья, как диметилсилоксан, метилфенилсилоксан, дифенилсилоксан, метилвинилсилоксан, фенилвинилсилоксан и метил-3,3,3-трифторпропилсилоксан. Для молекулярной структуры предпочтительными являлись прямые цепи или циклические структуры. Слегка разветвленные цепные структуры или небольшие трехмерные также подходят для применения. В работах [12, 13] в качестве связующих агентов применяли силаны типа Si69 (производство компании Evonik). В рецептуре также присутствовали пероксидный сшивающий агент и белая сажа. Авторы работы [14] для улучшения совместимости силиконового и этиленпропилендиенового каучуков использовали наноглину. В материал добавляли также полиэтилен низкой плотности. Показано, что использование наноглины в качестве связующего агента значительно улучшало физико-механические параметры трехкомпонентного вспененного материала.

Известны способы решения проблемы несовместимости полиолефинового каучука с силоксановым каучуком на стадии вулканизации. Так, авторы работ [15, 16] проводили совместную вулканизацию двух слоев материала, в одном из которых преобладал силиконовый каучук, а в другом – этиленпропилендиеновый. Адгезия между слоями достигалась за счет включения в каждый из двух слоев определенного количества диоксида кремния с подобранной площадью поверхности и соответствующим размером частиц. Предполагалось, что кремнеземы благодаря выбору размера, структуры их частиц и химии поверхности могут привести к созданию пространственной сетки и тем самым способствовать образованию более или менее сильных связей между полимерами. Для усиления этих связей рассматривали отдельные связующие агенты, такие как полисилоксановые смолы. В качестве сшивающих агентов использовали органические пероксиды, например, бис(2,4-дихлорбензоил)-пероксид или дикумилпероксид.

Целью данного исследования являлись разработка способа получения и рецептуры морозостойкой и озоностойкой резины на основе комбинации этиленпропилендиенового и метилфенилсилоксанового каучуков и определение основных технических характеристик указанной резины.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

В работе использованы следующие материалы.

1. Этиленпропилендиеновый каучук марки СКЭПТ-40 производства ПАО «Уфаоргсинтез» с массовыми долями пропиленовых звеньев 42–50% и дициклопентадиеновых звеньев 5,8–7,2%; температура стеклования каучука составляла -53°C . На рис. 1 представлены кривые стеклования, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

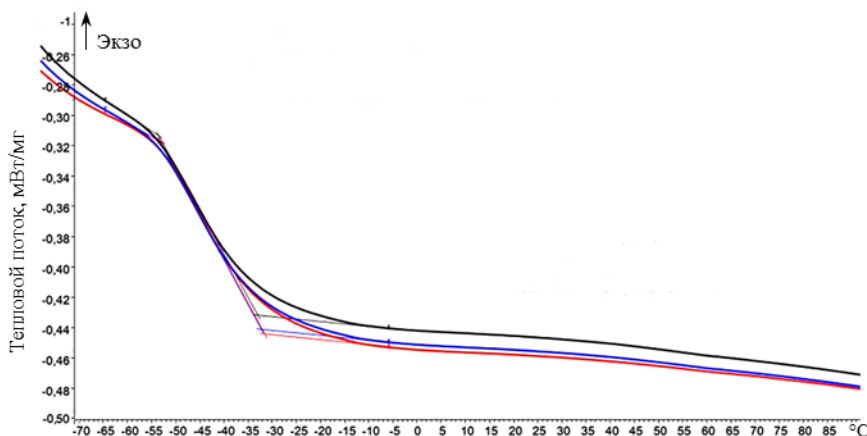


Рис. 1. Определение температуры стеклования каучука СКЭПТ-40 методом дифференциальной сканирующей калориметрии

2. Метилфенилсилоксановый каучук СКТФВ-803 (производитель ФГУП НИИСК) – высокомолекулярный силиконовый каучук ($M=430\text{--}680$ тыс. ед.) с молярной долей метилвинилсилоксановых звеньев 0,25–0,35%. Известно, что морозостойкость большинства силиконовых каучуков определяется процессом кристаллизации – максимальная скорость кристаллизации каучука СКТФВ-803 достигается при температуре -80°C .

3. Усиливающие наполнители: технический углерод П-324 (N330 – в международной номенклатуре) и аэросил А-300.

4. В качестве вулканизирующих агентов применяли органический пероксид и его смесь с серой. Опробованы тиурамный и сульфенамидный ускорители.

Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах CM350 150/150. Вулканизацию проводили на гидравлическом вулканизационном прессе Pan Stone 50P.

Для исследования характеристик полученных резин применяли следующие методы:

- реологические свойства измеряли по ГОСТ Р 54552–2011 – использовали реометр MDR3000 и вискозиметр MV3000 фирмы MonTech;
- упругодеформационные характеристики оценивали по ГОСТ 270–75 на разрывной машине Zwick/Roell;
- определение твердости проводили по Шору А согласно ГОСТ 263–75;
- температуру хрупкости измеряли по ГОСТ 7912–74 на приборе 2046 ПХ-1;
- коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия (K_B) определяли по ГОСТ 13808–79 на приборе ИМ 5039;
- определение относительной остаточной деформации сжатия (ОДС) образцов резин после выдержки при повышенных температурах проводили по ГОСТ 9.029–74;
- уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения оценивали по ГОСТ 9.024–74;
- дисперсионный анализ проводили на приборе DisperTester 3000 фирмы MonTech.

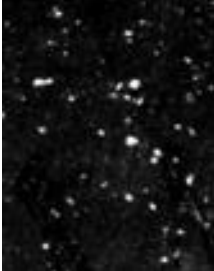


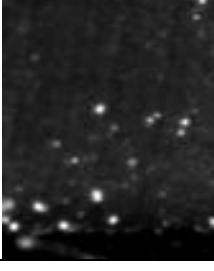
Результаты и обсуждение

Смешивание каучуков СКЭПТ-40 и СКТФВ-803 проводили на вальцах при добавлении двух типов усиливающих наполнителей: технического углерода (П-324) и оксида кремния (аэросил А-300). Содержание каучука СКТФВ в общем каучуке варьировалось от 0 до 30% (по массе).

Для оценки качества смешения проведен дисперсионный анализ вулканизованного образца. В табл. 1 представлены результаты исследования на приборе DisperTester 3000.

Таблица 1

Дисперсионный анализ вулканизатов смеси каучуков СКЭПТ и СКТФВ

Доля каучука СКТФВ в общем каучуке, % (по массе)	Изображение (увеличение $\times 100$)	Уровень качества смешения
0		6
12		8
19		7
30		8

Видно, что смешение компонентов является удовлетворительным и находится на уровне значений 6–8 (по шкале диспертестера: 1 – плохое смешение, 10 – отличное смешение), причем введение каучука СКТФВ не ухудшает качества смешения. Введение аэросила А-300 одновременно с техническим углеродом позволяло удерживать несовместимые каучуки в связанном состоянии, что могло бы отвечать феномену образования пространственной сетки из подобранного наполнителя, описанному в работах [15, 16]. Затем оптимизацией режимов смешения на вальцах добивались достаточно равномерного распределения наполнителей в структуре каучуков.

Агломераты диаметром 60 мкм и более отсутствовали во всех образцах. Количество мелких агломератов диаметром 3 мкм изменялось от 400 до 1100, однако корреляции с содержанием каучука СКТФВ в смеси не наблюдалось, и результат предположительно зависел от качества приготовления смеси на вальцах. На рис. 2 представлена диаграмма расчета агломератов (среднее значение) для вулканизата резиновой смеси, содержащей 12% (по массе) каучука СКТФВ в общем каучуке. Данная диаграмма показывает количество частиц для определенного размерного диапазона (диаметр частиц в мкм указан под столбцами).

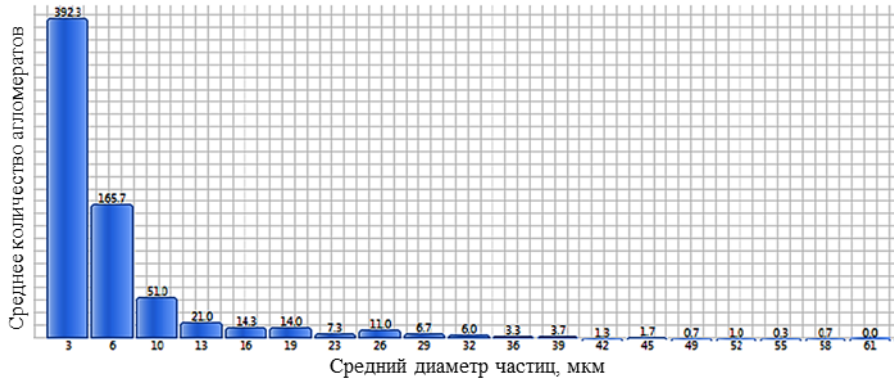


Рис. 2. Диаграмма расчета агломератов (среднее значение) для резиновой смеси с содержанием 12% (по массе) каучука СКТФВ в общем каучуке

Для вулканизации резиновой смеси опробованы органический пероксид и смесь органического пероксида с серой, а также тиурамный и сульфенамидный ускорители.

В табл. 2 приведены результаты условной прочности при растяжении вулканизатов смеси СКЭПТ и СКТФВ (в соотношении (70–75):(30–25)% (по массе) в каучуке соответственно) для различных вулканизирующих систем. Видно, что наличие серы улучшает условную прочность резины. Предполагается, что комбинация углерод-углеродных и полисульфидных связей обеспечивает лучшую сшивку эластомеров. Известно также, что совместное использование серы и органического пероксида устраняет потерю органического пероксида за счет термического разложения.

Наибольшая прочность вулканизата достигалась в присутствии сульфенамидного ускорителя, который имеет более высокую растворимость в этиленпропилендиеновом каучуке, что позволило увеличить его содержание в смеси по сравнению с тиурамным. Имеются также данные, что сульфенамидный ускоритель способствует образованию преимущественно полисульфидных поперечных связей, в то время как тиурамы образуют в значительной степени моно- и дисульфидные связи. Известно, что сопротивление разрыву вулканизатов возрастает в ряду: углерод-углеродные < моно-, ди- < полисульфидные связи. Поперечные полисульфидные связи наиболее подвижные в этом ряду, их способность легко перегруппировываться под нагрузкой объясняет повышенные значения прочности, эластичности и усталостной выносливости вулканизатов.

Таблица 2

Условная прочность при растяжении для различных вулканизирующих систем

Вулканизирующая система	Условная прочность при растяжении, МПа
Органический пероксид	8,2
Органический пероксид+сера+тиурамный ускоритель	9,0
Органический пероксид+сера+сульфенамидный ускоритель	10,9

Типичная кривая вулканизации, полученная в оптимальных условиях (вулканизирующая система: органический пероксид+сера+сульфенамидный ускоритель), представлена на рис. 3. Температура вулканизации составляла 170°C; максимальный крутящий момент 17,05 дН·м; минимальный крутящий момент 2,33 дН·м; продолжительность вулканизации 25 мин.

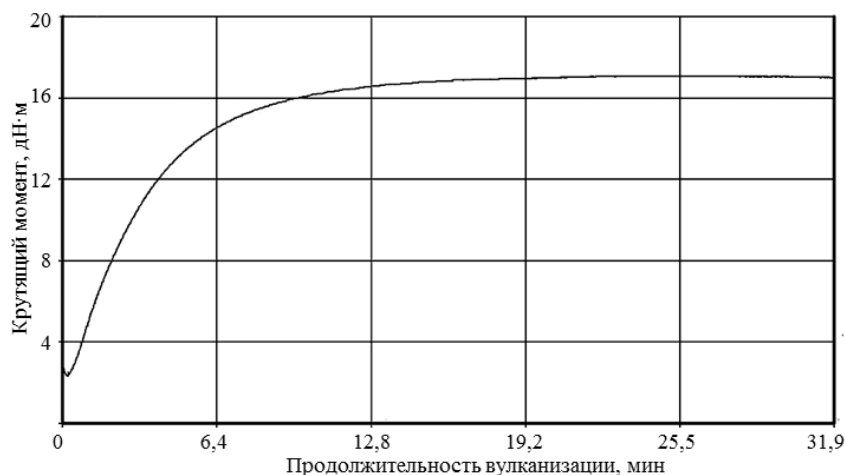


Рис. 3. Типичная кривая вулканизации вулканизата смеси каучуков СКЭПТ и СКТФВ

В работе исследовано относительное удлинение при разрыве вулканизатов с различным соотношением каучуков СКЭПТ и СКТФВ в смеси. На рис. 4 представлена зависимость относительного удлинения при разрыве от доли каучука СКТФВ в общем каучуке, которая может быть описана линейным уравнением. Оптимальным представляется содержание каучука СКТФВ от 10 до 20% (по массе) в общем каучуке.

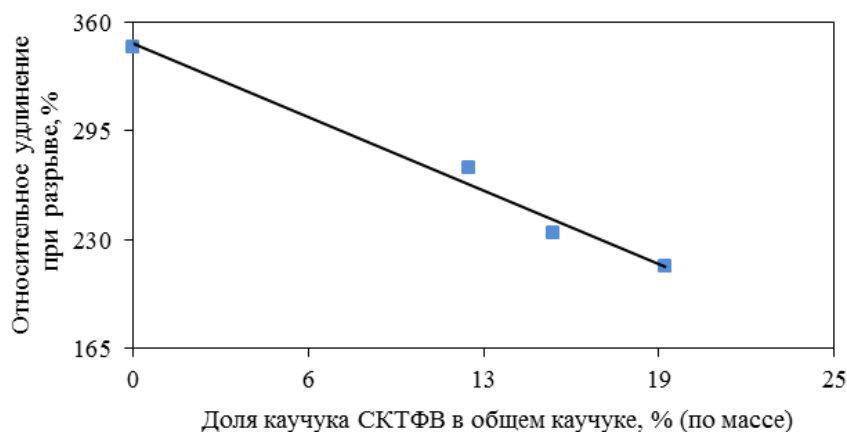


Рис. 4. Относительное удлинение при разрыве каучука СКТФВ в общем каучуке

В указанном диапазоне относительное удлинение вулканизата составляло не менее 200%, а уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения при 100°C в течение 72 ч не превышало 15%.

Исследовали также относительную остаточную деформацию сжатия при деформировании на 20% после выдержки на воздухе при температуре 100°C. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Относительная остаточная деформация сжатия (ОДС) вулканизатов смеси каучуков СКЭПТ и СКТФВ

Доля каучука СКТФВ в общем каучуке, % (по массе)	ОДС, %
19	26
15	28
12	33

Видно, что увеличение содержания силоксанового каучука в смеси улучшает показатель остаточной деформации сжатия резины. Известно, что силоксановые каучуки обладают высокой термостойкостью благодаря большой прочности связи Si–O, в то же время их макромолекулы отличаются высокой степенью подвижности, а поверхностная энергия незначительна за счет боковых органических групп, обрамляющих скелет макромолекулы Si–O. Этим объясняются широкий температурный диапазон использования силоксановых каучуков и высокие показатели остаточной деформации сжатия резин на их основе.

Морозостойкость исследуемой резины определяли измерением температуры хрупкости и коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия (K_b). В табл. 4 представлены результаты измерений морозостойкости для разного содержания каучука СКТФВ в исследуемой смеси.

Таблица 4

Температура хрупкости и коэффициент морозостойкости вулканизатов смеси каучуков СКЭПТ и СКТФВ

Доля каучука СКТФВ в общем каучуке, % (по массе)	Температура хрупкости, °C	Коэффициент морозостойкости K_b
19	<(-70)	0,22 при -50°C
15	-70	
12	-69	
0	-64	0,2 при -50°C

Можно заключить, что увеличение содержания каучука СКТФВ в общем каучуке существенно снижает температуру хрупкости резины. Добавление каучука СКТФВ также дало некоторое увеличение значения коэффициента морозостойкости. Известно, что эластические свойства резины при низких температурах связаны с порогом кристаллизации или стеклования каучуков, входящих в ее состав. Поэтому для увеличения значений K_b рассматриваемой резины представляются перспективными дальнейшие исследования совместимости каучуков СКЭПТ и СКТФВ в смеси: оптимизация наполнителей по размеру, структуре, поверхности их частиц, добавление связующих агентов для двух каучуков. Другой возможный подход – использование пластификаторов в рецептуре резиновой смеси.

Свойства исследуемой резины при соотношении 88:12% (по массе) соответственно каучуков СКЭПТ и СКТФВ в сравнении со свойствами уплотнительной резины массового ассортимента марки ИРП-1375 (ТУ38 0051166–2015) на основе смеси этиленпропиленового и бутадиен-стирольного каучуков приведены в табл. 5. Видно, что в предложенной рецептуре усилены упруго-прочностные свойства и снижена температура хрупкости.

Таблица 5

Свойства исследуемой резины в сравнении с резиной ИРП-1375

Свойства	Значения свойств для	
	вулканизата смеси каучуков СКЭПТ-40 и СКТФВ-803	резины марки ИРП-1375
Условная прочность при растяжении, МПа (не менее)	14,2	10,8
Относительное удлинение при разрыве, % (не менее)	273	160
Температура хрупкости, °С (не более)	-69	-65
Остаточная деформация сжатия при деформировании на воздухе в течение 24 ч при деформации 20%, % (не более)	33 (при температуре 100°С)	50 (при температуре 150°С)
Уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения при 100°С в течение 72 ч, % (не более)	5,0	35,0
Коэффициент морозостойкости при температуре -50°С (не менее)	0,22	0,2

Заключения

1. Этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-40 и метилфенилсилоксановый каучук СКТФВ-803 показывают удовлетворительное смешение при содержании каучука СКТФВ от 0 до 30% (по массе) в общем каучуке в присутствии двух типов усиливающих наполнителей разной химической природы: технического углерода (П-324) и оксида кремния (аэросил А-300).

2. Наилучшие упруго-прочностные свойства вулканизата достигаются при использовании комбинированного вулканизирующего агента: органического пероксида и серы в присутствии сульфенамидного ускорителя.

3. Оптимальным соотношением каучуков СКЭПТ и СКТФВ в смеси представляется диапазон от 10 до 20% (по массе) каучука СКТФВ в общем каучуке. Выбор обусловлен оптимальными механическими и морозостойкими характеристиками резины.

4. Увеличение содержания каучука СКТФВ в смеси улучшает показатели относительной остаточной деформации сжатия и температуры хрупкости вулканизата.

5. Исследуемая резина на основе каучуков СКЭПТ и СКТФВ имеет повышенные физико-механические и морозостойкие показатели по сравнению с массово применяемой уплотнительной резиной марки ИРП-1375 на основе смеси этиленпропиленового и бутадиен-стирольного каучуков. Так, для рекомендованного диапазона от 10 до 20% (по массе) каучука СКТФВ в общем каучуке наблюдалось увеличение условной прочности на ~50%, относительного удлинения – на ~40%, снижение температуры хрупкости на 7°С по сравнению с показателями для резины ИРП-1375.

Для улучшения морозостойкости (температуры хрупкости и коэффициента K_B) исследуемой резины перспективной представляется дальнейшая работа над совместимостью каучуков СКЭПТ и СКТФВ в смеси, а именно – оптимизация наполнителей с учетом химической природы поверхности их частиц, добавление связующих агентов для двух каучуков. Применение пластификаторов в рецептуре смеси также могло бы быть эффективным.

Результаты, полученные в данной работе, представляют интерес для разработки новых марок морозостойких и озоностойких резин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технология*. 2016. №2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
4. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
5. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
6. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
7. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесевые термоэластопласты со специальными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 25–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-25-29.
8. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 309–314.
9. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2019).
10. Rubber compositions containing ethylene-propylene-diene terpolymers or ethylene-propylene copolymers and silicones: pat. US4341675A; filed 08.04.80; publ. 30.03.01.
11. Epdm and/or ethylene propylene and silicon rubber compositions: pat. CA1301982C; filed 30.03.87; publ. 26.05.09.
12. Silicon rubber/conductive ethylene propylene terpolymer rubber and its preparing method: pat. CN1186381C; filed 20.06.03; publ. 26.01.05.
13. Silicone rubber and terpolymer EP rubber blend and preparation method thereof: pat. CN103602067A; filed 20.10.13; publ. 26.10.14.
14. Silicone rubber/EPDM/LDPE ternary blending foaming material and preparation method thereof: pat. CN106867118A; filed 01.03.17; publ. 20.06.17.
15. Composite material from silicon rubber and ethylene-propylene-copolymer or terpolymer rubber: pat. EP0484245A1; filed 31.10.90; publ. 18.03.19.
16. Silicone rubber modified polymer compositions, to their preparation, and this material comprehensive wiper method: pat. DE102008001007A1; filed 04.04.08; publ. 18.03.19.