

УДК 691.58

Муртазина Л.И. – аспирант
E-mail: Leysanmurtazina88@gmail.com

Гарифуллин А.Р. – студент
E-mail: diamond-2610@mail.ru

Никульцев И.А. – студент
E-mail: ilya3900@mail.ru

Галимзянова Р.Ю. – кандидат технических наук, доцент
E-mail: rezedat@list.ru

Хакимуллин Ю.Н. – доктор технических наук, профессор
E-mail: hakim123@rambler.ru

Казанский национальный исследовательский технологический университет
Адрес организации: 420015, Россия, Казань, ул. К. Маркса, д. 68

Влияние технологических добавок на свойства неотверждаемых герметиков на основе этиленпропилендиенового каучука

Аннотация

Изучено влияние нефтеполимерных смол (НПС) трех марок – С200S, R1100S и марки Б, асфальтено-смолистых веществ (АСВ) – рубракса, БНД 60/90 и БН 70/30, как полифункциональных добавок, на физико-механические, адгезионные и вязкостные свойства неотверждаемых герметизирующих композиций на основе СКЭПТ.

Установлено оптимальное содержание АСВ и НПС в составе герметизирующей композиции. Проведена их расширенная оценка и показана потенциальная возможность эксплуатации в реальных условиях.

Ключевые слова: неотверждаемые герметики, нефтеполимерные смолы, асфальтено-смолистые вещества, адгезия, физико-механические свойства, пенетрация.

В состав полимерных композиций перерабатываемых механизировано часто вводятся технологические добавки, позволяющие улучшить технологические свойства.

В качестве технологических добавок для композиционных материалов на основе полимеров могут использоваться асфальтено-смолистые вещества (АСВ) и нефтеполимерные смолы (НПС), получаемые из продуктов переработки нефти. Наряду с улучшением технологических свойств полимерных композиций, в том числе и на основе эластомеров, они придают им ряд специфических свойств – повышают пластичность, прочность, теплостойкость, эластичность, а для неотверждаемых герметиков еще и верхнюю температуру эксплуатации [1, 2]. Вместе с тем, при выборе технологических добавок и пластификаторов кроме их эффективности и полифункциональности влияния на свойства полимерных композиций весьма актуальны вопросы их летучести, особенно, если процессы переработки и эксплуатации композиций протекают при повышенных температурах. Учитывая это, а также тот факт, что технологическая добавка должна хорошо совмещаться с полимером, ее выбор для неотверждаемых герметиков перерабатываемых механизировано при температурах 100-140°C, а «hot-melt» герметиков при 180-200°C [3], представляется непростым.

Ранее было изучено влияние АСВ и НПС на свойства неотверждаемых композиций на основе БК наполненных техническим углеродом и мелом [4, 5] и доказана эффективность таких добавок. С учетом вышесказанного, проводились исследования по влиянию АСВ и НПС на реологические, физико-механические и адгезионные свойства неотверждаемых герметиков на основе этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ) наполненных мелом. В качестве технологических добавок использованы рубракс, нефтяные битумы марок БН-70/30, битум БНД-60/90, и НПС С200S (Южная Корея), R1100S (Япония), НПС марки Б («Нижекамскнефтехим» Россия).

НПС представляют собой продукт полимеризации арилалкен-, диен-, циклодиен-, олефин- и циклоолефинсодержащего нефтяного сырья. Состав фракций сильно зависит

от типа сырья и условий пиролиза. Алифатические нефтеполимерные смолы получают полимеризацией углеводородов фракции С5, ароматические фракций – С8-С10.

АСВ представляют собой систему коллоидного типа, состоящую из трех основных компонентов – асфальтенов, смол и масел (табл.1) [2]. Асфальтены являются полициклическими, сильноконденсированными молекулами с короткими алкильными заместителями, с ММ 1600-6000; в их циклических структурных элементах наряду с карбоциклическими, по-видимому, присутствуют также пяти и шестичленные азот-, сера- и кислородсодержащие гетероциклы. Смолы по химическому составу приближаются к асфальтенам, а масла – к обычным нефтяным маслам (табл. 1). Групповой состав и нормы физико-химических показателей АСВ представлен в табл. 1.

Таблица 1

Групповой состав и нормы физико-химических показателей АСВ [1]*

| АСВ | Групповой состав, % | | | Нормы физико-химических показателей | |
|--------------------|---------------------|-------|---|---|--|
| | асфальтены | смолы | масла (насыщенные и ненасыщенные) | Глубина проникания иглы при 25° С, мм ⁻¹ | Температура размягчения по кольцу и шару, °С |
| Битум БНД 60/90 | 20,3 | 32,8 | 46,9 | 61-90 | 47 |
| Битум БН 70/30 | 38-39 | 25-26 | 33-35 | 21-40 | 70-80 |
| Рубракс | 29-30 | 20-21 | 49-50 | 30-40 | 75 |

*Добавки вводили в композицию следующего состава, мас. ч.: СКЭПТ 50 – 100, СЭВА 11808-340 – 20, мел МТД-2 – 100, ТУ П-803 – 5, ПН-6Ш – 10, технологические добавки – 0-50

Надо отметить, что характер разрушения адгезионного соединения в системе «субстрат-герметик-субстрат» определяется двумя факторами: прочностью связи на границе раздела фаз герметик/субстрат (адгезионной прочностью) и прочностью самого адгезива (когезионной прочностью). От соотношения этих двух факторов в каждом конкретном случае и зависит характер разрушения таких соединений (адгезионный, когезионный и смешанный). Поэтому для правильной интерпретации экспериментальных данных по влиянию состава полимерной композиции на адгезию к субстрату, необходима также информация и о его влиянии на когезионную прочность композиций. В связи с этим, в дальнейшем анализ зависимости прочности адгезионного соединения и когезионной прочности композиций от содержания компонентов проводился одновременно [6].

Зависимость когезионной прочности неотверждаемых герметиков от содержания НПС и АСВ представлена на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что НПС марок С200S и R1100S несколько снижают прочность композиций на основе СКЭПТ, а НПС марки Б повышает, почти в 1,5 раза. Ранее было показано [7], что в составе НПС марки Б, в отличие от «алифатических» НПС С200S и R1100S, преобладают ароматические соединения, которые действуют как усиливающий наполнители (повышая прочность и снижая относительное удлинение композиций (рис. 1 и 2)), этим и можно объяснить наблюдаемый характер зависимостей. Прочность композиций с АСВ снижается в ряду БН 70/30>рубракс>БНД 60/90, эти данные коррелирует с содержанием в них асфальтенов и смол (табл. 1), способных, как известно, проявлять в полимерах свойства усиливающих наполнителей [1].

Зависимость относительного удлинения герметиков от содержания НПС и АСВ представлена на рис. 2.

Алифатические НПС марок С200S и R1100S проявляют пластифицирующий эффект и повышают относительное удлинение, а ароматическая НПС марки Б существенно, в 2,5 раза снижает относительное удлинение композиций, по-видимому, это также связано с ароматической природой НПС (рис.2). Относительное удлинение неотверждаемых герметиков на основе СКЭПТ практически не зависит от содержания АСВ вплоть до 30 мас.ч., при дальнейшем увеличении концентрации АСВ относительное удлинение изменяется незначительно.

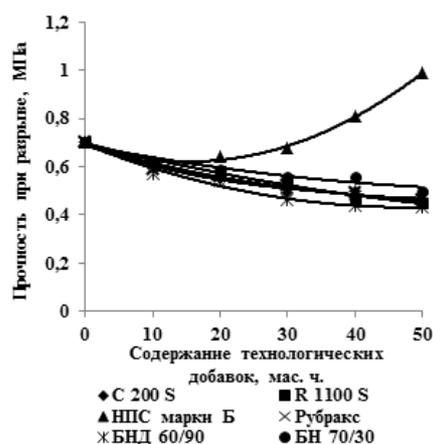


Рис. 1. Зависимость прочности при разрыве от содержания нефтеполимерных смол (а) и (б) асфальтено-смолистых веществ.

Композиция следующего состава, мас. ч.:

СКЭПТ 50 – 100, СЭВА 11808-340 – 20, мел МТД-2 – 100, ТУ П-803 – 5, ПН-6Ш – 10, технологические добавки – 0-50

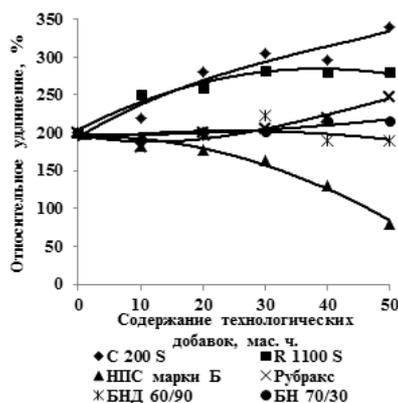


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения от содержания нефтеполимерных смол и асфальтено-смолистых веществ.

Композиция следующего состава, мас. ч.:

СКЭПТ 50 – 100, СЭВА 11808-340 – 20, мел МТД-2 – 100, ТУ П-803 – 5, ПН-6Ш – 10, технологические добавки – 0-50

Зависимость адгезионной прочности композиций к дюралюминию от содержания НПС и АСВ представлена на рис. 3.

Было установлено, что АСВ в большей степени повышают уровень адгезионной прочности при отрыве от дюралюминия по сравнению с НПС. Наиболее эффективным среди АСВ оказался БНД 60/90, повышающий адгезию к дюралюминию почти в 2 раза при содержании 10-20 мас.ч. Характер изменения адгезии, по-видимому, связан с одной стороны, с прочностью композиций, а также с пластифицирующим действием этих АСВ и коррелирует с пенетрацией и температурой размягчения (табл. 1) – чем больше пенетрация и ниже температура размягчения, тем выше пластифицирующий эффект и тем больше уровень взаимодействия на границе раздела фаз субстрат/композиция за счет лучшего «затекания» композиции в шероховатости субстрата. Характер разрыва для БН 70/30 сменяется с адгезионного на когезионный при 30 мас.ч., а для БНД 60/90 сначала с адгезионного на смешанный при 30 мас.ч., а потом при 50 мас.ч. на когезионный. Для рубракса переход с адгезионного на смешанный происходит при 30 мас.ч. Среди НПС наиболее эффективны смолы марок R1100S и НПС марки Б, они повышают адгезию почти в 1,5 раза. Для всех НПС наблюдается адгезионный характер разрыва на всем исследованном интервале дозировок.

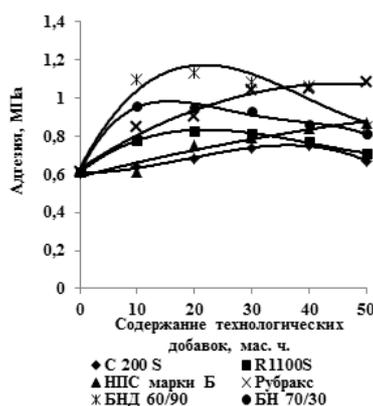


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности при отрыве от дюралюминия от содержания нефтеполимерных смол и асфальтено-смолистых веществ.

Композиция следующего состава, мас. ч.:

СКЭПТ 50 – 100, СЭВА 11808-340 – 20, мел МТД-2 – 100, ТУ П-803 – 5, ПН-6Ш – 10, технологические добавки – 0-50

Таблица 2

Зависимость адгезионной прочности при отрыве от стали от содержания нефтеполимерных смол (НПС) и асфальтено-смолистых веществ (АСВ)*

| Наименование технологической добавки | | Прочность при отрыве от стали, МПа | | | | | |
|--------------------------------------|-----------|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------|----------------|
| | | 0 мас.ч. | 10 мас.ч | 20 мас.ч | 30 мас.ч | 40 мас.ч | 50 мас.ч |
| НПС | С 200S | 0,71 адг. | 0,76 адг. | 0,82 адг. | 0,79 адг. | 0,81 адг. | 0,75 адг. |
| | R1100S | | 0,76 адг. | 0,97 адг. | 0,93 адг. | 0,84 адг. | 0,79 адг. |
| | Марки Б | | 0,64 адг. | 0,86 адг. | 0,83 адг. | 1 адг. | 1,08 адг./ког. |
| АСВ | Рубракс | | 1,01 ког. | 1,03 ког. | 1,05 ког. | 1,07 ког. | 1,11 ког. |
| | БН 70/30 | | 0,96 адг. | 0,94 адг. | 0,93 адг./ког. | 0,92 ког. | 0,88 ког. |
| | БНД 60/90 | | 1,14 адг./ког. | 1,09 адг./ког. | 1,01 ког. | 0,97 ког. | 1,03 ког. |

*Композиция следующего состава, мас. ч.: СКЭПТ 50 – 100, СЭВА 11808-340 – 20, мел МТД-2 – 100, ТУ П-803 – 5, ПН-6Ш – 10, технологические добавки – 0-50

Ранее, на примере неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука (БК) было показано, что различное влияние НПС на адгезионную способность каучуков связано, с различием кислотно-основных характеристик этих смол [7, 8]. Поскольку БК и СКЭПТ имеют очень близкие значения свободной поверхностной энергии [9] данное объяснение применимо и для неотверждаемых герметиков на основе СКЭПТ. Согласно кислотно-основному подходу, наилучшее взаимодействие в адгезионном соединении достигается тогда, когда один из соединяемых материалов обладает преимущественно кислотными свойствами, а другой – основными. В данном случае кислотно-основных характеристики композиций обусловлены самой химической природой НПС – в составе НПС R1100S и С200S преобладают алифатические соединения, а в НПС марки Б ароматические фрагменты.

Зависимость адгезионной прочности при отрыве герметиков от стали при изменении содержания АСВ имеет такой же характер. Характер разрыва адгезионный для всех НПС во всем исследованном интервале дозировок, это значит, что прочность композиций превосходит взаимодействия на границе раздела герметик/субстрат. У композиций с рубраксом характер разрушения адгезионного соединения адгезионный во всем исследованном интервале дозировок. Для БН 70/30 и БНД 60/90 с увеличением содержания АСВ в составе композиции наблюдается переход с адгезионного на смешанный (при 30 и 20 мас.ч. соответственно), затем на когезионный (при 40 и 30 мас.ч. соответственно).

На рис. 4 представлено влияние АСВ и НПС на пенетрацию композиций при комнатной температуре (25°C).

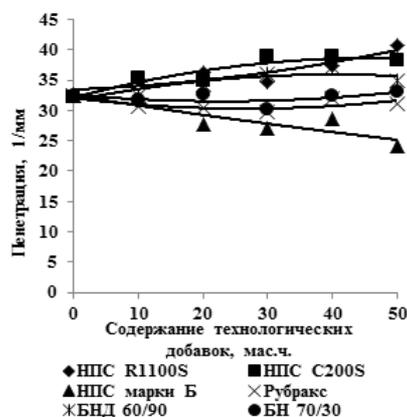


Рис. 4. Зависимость пенетрации от содержания нефтеполимерных смол (а) и (б) асфальтено-смолистых веществ. Композиция следующего состава, мас. ч.:

СКЭПТ 50 – 100, СЭВА 11808-340 – 20, мел МТД-2 – 100, ТУ П-803 – 5, ПН-6Ш – 10, технологические добавки – 0-50.

Пенетрация неотверждаемых композиций на основе СКЭПТ при введении НПС R1100S и C200S несколько увеличивается, а для НПС марки Б незначительно снижается, по-видимому, это связано с усиливающим влиянием этой технологической добавки обусловленным ее ароматической природой. Рубракс и БН 70/30 практически не влияют на пенетрацию, а ЖБНД 60/90 несколько увеличивает ее, скорее всего, такой характер зависимостей связан с подобным изменением пенетрации самих АСВ убывающей в ряду ЖБНД 60/90 > БН 70/30 > Рубракс (табл. 1).

Как правило, механизированная переработка неотверждаемых герметиков на основе эластомеров осуществляется в интервале температур 100-180°C.

Влияние АСВ и НПС на вязкость композиций при 140°C и 180°C представлено в табл. 3.

Влияние всех АСВ на реологические свойства композиций на основе СКЭПТ как при 140°C, так и при 180°C носит схожий неньютоновский характер, между собой они практически не различаются.

Таблица 3

Зависимость реологических свойств при 140°C и 180°C от содержания нефтеполимерных смол и асфальтено-смолистых веществ*

| Наименование технологической добавки | | Температура, °C | Эффективная вязкость, Па·с | |
|--------------------------------------|------------|-----------------|----------------------------|------|
| Контроль, без НПС и АСВ | | 140 | 3538 | |
| | | 180 | 2365 | |
| НПС | С 200S | 140 | 2392 | |
| | | 180 | 1511 | |
| | R1100S | 140 | 2422 | |
| | | 180 | 1549 | |
| | Марки Б | 30 мас.ч. | 140 | 3210 |
| | | | 180 | 1553 |
| 50 мас.ч. | | 140 | 3049 | |
| | | 180 | 1286 | |
| АСВ | Рубракс | 140 | 2978 | |
| | | 180 | 1991 | |
| | БН 70/30 | 140 | 2850 | |
| | | 180 | 1912 | |
| | ЖБНД 60/90 | 140 | 2634 | |
| | | 180 | 1747 | |

* При условиях моделирующих режимы переработки (температура 140°C и 180°C, скорость сдвига 75с⁻¹). Композиция следующего состава, мас. ч.: СКЭПТ 50 – 100, СЭВА 11808-340 – 20, мел МТД-2 – 100, ТУ П-803 – 5, ПН-6Ш – 10, технологические добавки – 0-50.

Такая же картина наблюдается и при оценке влияния НПС. При введении НПС наблюдается более существенное снижение вязкости композиций по сравнению с битумами (при 180°C), небольшое отличие имеет только композиция содержащая НПС марки Б в количестве 50 мас.ч.

Также изучалось водопоглощение композиций при комнатной температуре и при 70°C (табл. 4).

Таблица 4

**Зависимость водопоглощения при 25°C и 70°C
от содержания нефтеполимерных смол и асфальтено-смолистых веществ***

| Наименование технологической добавки | | Степень водопоглощения, % | | | | | | | |
|--------------------------------------|-----------|---------------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|---------|------|
| | | Температура набухания, °C | 0,25 сут. | 1 сут. | 2 сут. | 3 сут. | 7 сут. | 14 сут. | |
| Контроль, без НПС и АСВ | | 25 | - | - | 0,2 | - | 0,4 | 0,55 | |
| | | 70 | 0,36 | 0,79 | - | 1,72 | - | - | |
| НПС | С 200S | 25 | - | - | 0,1 | - | 0,2 | 0,39 | |
| | | 70 | 0,3 | 0,61 | - | 1,33 | - | - | |
| | R1100S | 25 | - | - | 0,09 | - | 0,21 | 0,35 | |
| | | 70 | 0,5 | 0,87 | - | 1,48 | - | - | |
| | Марки Б | 30 мас.ч. | 25 | - | - | 0,58 | - | 0,97 | 1,26 |
| | | | 70 | 0,58 | 0,71 | - | 1,01 | - | - |
| | | 50 мас.ч. | 25 | - | - | 0,72 | - | 1,22 | 1,54 |
| | | | 70 | 0,68 | 0,95 | - | 1,18 | - | - |
| АСВ | Рубракс | 25 | - | - | 0,08 | - | 0,13 | 0,29 | |
| | | 70 | 0,62 | 0,85 | - | 1,7 | - | - | |
| | БН 70/30 | 25 | - | - | 0,13 | - | 0,26 | 0,52 | |
| | | 70 | 0,57 | 0,77 | - | 1,45 | - | - | |
| | БНД 60/90 | 25 | - | - | 0,09 | - | 0,19 | 0,35 | |
| | | 70 | 0,7 | 1,07 | - | 1,53 | - | - | |

*Композиция следующего состава, мас. ч.: СКЭПТ 50 – 100, СЭВА 11808-340 – 20, мел МТД-2 – 100, ТУ П-803 – 5, ПН-6Ш – 10, технологические добавки – 20 мас.ч. для всех АСВ, 30 мас.ч. для НПС марок С 200S, R1100S и 30 и 50 мас.ч. для НПС марки Б.

Учитывая, что неотверждаемые герметики должны сохранять свои свойства без изменений в течение всего срока эксплуатации, а также тот факт, что в случае их эксплуатации в атмосферных условиях одним из лимитирующих факторов определяющим эксплуатационную долговечность является устойчивость к воде.

По степени водопоглощения герметики содержащие алифатические НПС близки друг к другу, а уровень ниже по сравнению с контрольным образцом. Герметики с НПС марки Б имеют существенно большую степень набухания при комнатной температуре и степень водопоглощения растет с увеличением его содержания. Композиции со всеми АСВ имеют более низкое водопоглощение, по сравнению с контрольным образцом. Отрицательное влияние АСВ на степень набухания при комнатной температуре увеличивается в ряду БН 70/30>БНД 60/90>рубракс, что коррелирует с содержанием масел в их составе (табл. 1).

При температуре 70°C введение в герметик НПС всех марок в целом несколько снижают степень водопоглощения по сравнению с контрольным составом. В целом, у композиций с АСВ степень водопоглощения немного выше по сравнению с контрольной композицией.

Таким образом, было установлено, что использование НПС и АСВ оказывает существенное влияние, как на технологические, так и на эксплуатационные свойства исследованных герметиков. При необходимости улучшения технологических свойств следует использовать алифатические НПС, для увеличения физико-механических и адгезионных свойств ароматические НПС и АСВ.

Список библиографических ссылок

1. Бодан А.Н., Костюк Б.Л. Асфальтено-смолистые вещества – ингредиенты резиновых смесей // тем. обзор. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 87с.
2. Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В. Каучук – олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
3. Термопластичные герметики для уплотнения ламп: пат. № 4900770А США. Подан: 19.06.1988; опубликован: 13.02.1990.
4. Галимзянова Р.Ю. Неотверждаемые герметизирующие композиции на основе бутилкаучука Дис. ... канд. тех. наук. – Казань: КГТУ, 2008. – 153 с.
5. Перова М.С., Шафиков А.А., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н. Влияние технологических добавок на свойства неотверждаемых композиций на основе бутилкаучука // Вестник Казанского технологического университета, 2011, № 7. – С. 128-132.
6. Кустовский В.Я., Старостина И.А., Стоянов О.В. Кислотно-основные взаимодействия и адгезионная способность в системе эпоксидное покрытие – металл // Журнал прикладной химии, 2006, Т. 79, № 6. – С. 940-943.
7. Перова М.С. Модифицированные герметики на основе бутилкаучука неотверждаемого и отверждаемого типа Дис. ... канд. тех. наук. – Казань: КНИТУ, 2011. – 169 с.
8. Старостина И.А., Стоянов О.В., Махрова Н.В. и др. Применение кислотно-основного подхода к объяснению адгезионных свойств модифицированных каучуковых покрытий // Клеи. Герметики. Технологии, 2011, № 11. – С. 19-21.
9. Старостина И.А. Кислотно-основные взаимодействия полимеров и металлов в адгезионных соединениях. Дис. ... докт. хим. наук. – Казань: КНИТУ, 2011. – 303 с.

Murtazina L.I. – post-graduate student

E-mail: Leysanmurtazina88@gmail.com

Garifullin A.R. – student

E-mail: diamond-2610@mail.ru

Nikultsev I.A. – student

E-mail: ilya3900@mail.ru

Galimzyanova R.Y. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: rezedat@list.ru

Khakimullin Y.N. – doctor of engineering sciences, professor

Email: hakim123@rambler.ru

Kazan National Research Technological University

The organization address: 420015, Russia, Kazan, K. Marks st., 68

Influence of technological aids on the properties non-curing sealants based on ethylenepropylenediene rubber**Resume**

The polymer compounds which are processed mechanized often has in their composition technological aids that improve the processing quality. As technological aids for composite materials based on polymers can be used asphaltene-tarry substances (ATS) and polymeric petroleum resin (PPR), obtained from petroleum products.

The effect of PPR three brands S200S, R1100S and PPR grade B, ATS rubrax, road bitumen 60/90, construction bitumen 70/30, as multifunctional additives, on the properties sealants compositions based on ethylenepropylenediene rubber (EPDM) in this paper. Found that PPR ATS has a significant impact on the set of physic-mechanical properties, adhesion and viscosity of such compositions. Revealed that the optimum content of the ATS and PPR the as part of the sealant composition. Set up compositions with an optimum level of properties. Held

their extended evaluation and shows potential for use in the real world physic-mechanical properties, adhesion and viscosity.

Keywords: non-curing sealants, ethylenepropylenediene rubber, polymeric petroleum resin, asphaltene-tarry substances, adhesion, physical and mechanical properties, penetration.

Reference list

1. Bodan A.N., Kostyuk B.L. Asphaltene-tarry substances – rubber-compounding ingredient // thematic review. – M.: CNIITeneftchim, 1987. – 87 p.
2. Dontcov A.A., Kanauzova A.A., Litvinova T.V. Rubber-oligomeric composition in the manufacture of rubber products. – M.: Himiya, 1986. – 216 p.
3. Hot melt type seal agent for a lamp: pat. № 4900770A USA. Filed: 19.06.1988; published: 13.02.1990.
4. Galimzyanova R.Y. Non-curing sealant compositions based on butyl rubber Dissertation candidate of technical sciences. – Kazan: KSTU, 2008 – 153 p.
5. Perova M.S., Shafikov A.A., Galimzyanova R.Y., Khakimullin Y.N. Influence of technological aids on the properties non-curing sealants based on butyl rubber // Bulletin of the Kazan Technological University, 2011, № 7. – P. 128-132.
6. Kustovskiy V.Y., Starostina I.A., Ctoyanov O.V. Acid-base interactions and adhesiveness in the epoxy coating – metal // Journal of Applied Chemistry, 2006, T. 79, № 6. – P. 940-943.
7. Perova M.S. Modified sealants based on butyl rubber non-curing and cure type Dissertation candidate of technical sciences. – Kazan: KNRTU, 2011. – 169 p.
8. Starostina I.A., Stoyanov O.V., Mahrova N.V. and others. Application of acid-base approach to the explanation of the adhesive properties of the modified rubber flooring // Adhesives. Sealants. Technology, 2011, № 11. – P. 19-21.
9. Starostina I.A. Acid-base interaction between polymers and metals in the adhesive joints. Dissertation Doctor of chemical sciences. – Kazan: KNRTU, 2011. – 303 p.