



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО“

инж. Нина Илиева Тодорова

**ВЛИЯНИЕ НА ЦИНКОВИЯ РЕЗИНАТ ВЪРХУ СВОЙСТВАТА
НА КОМПОЗИТИ НА ОСНОВАТА НА ЕСТЕСТВЕН КАУЧУК**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор“

по научна специалност 5.10. Химични технологии

(Технология на каучука и гумата)

Научен ръководител: проф. д-тн инж. Николай Дишовски

Консултант: гл. ас. д-р инж. Илия Радулов

Научно жури:

1. доц. д-р инж. Милчо Иванов (председател, рецензент)
2. проф. д-тн инж. Евгения Джагарова (рецензент)
3. проф. д-тн инж. Николай Дишовски (ръководител)
4. проф. д-хн Румяна Величкова
5. проф. д-р Атанас Атанасов

София, 2014

Дисертационният труд е написан на 120 страници, съдържа 30 фигури и 25 таблици. Цитирани са 113 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и насочен за защита пред научно жури на заседание на катедрен съвет на катедра „Полимерно инженерство”, състояло се на 11.03.2014г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 17.06.2014 г. от 14.00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

NR, EK – естествен каучук

Zn(R)₂, Rz – цинков резинат

Zn(St)₂, St – цинков стеарат

MBT - меркаптобензотиазол

TMTD – тетраметилтиурам дисулфид

TBBS - N-трет-бутил-2-бензотиазолилсулфенамид

CBS – N-Циклохексил-2-бензотиазолил сулфенамид

M_L – минимален въртящ момент, dNm

M_H - максимален въртящ момент, dNm

ΔM - разликата $\Delta M = M_H - M_L$ – показател, който представлява мярка за гъстотата на вулканизационната мрежа, dNm

M_C - молекулната маса на междувъзловия сегмент, получен чрез определяне на равновесната степен на набъбване в органичен разтворител

n - броят на създадените междумолекулни връзки (среден брой напречни връзки на една макромолекула)

M₁₀₀ - напрежение при 100% удължение, МРа

M₃₀₀ - напрежение при 300% удължение, МРа

t_S , T_{S2}- индукционен период на процеса вулканизация, min.sec

t₉₀ - оптимално време за вулканизация, min.sec

σ - якост на опън, МРа

ε_{отн.} - относително удължение, %

ε_{ост.} - остатъчно удължение, %

Sh – твърдост по Шор

K_ε – коефициент на стареене по отношение на относителното удължение

K_σ – коефициент на стареене по отношение на якостта на опън

E' - динамичен модул на натрупване

Tg - температура на встъкляване

tan δ - тангенс от ъгъла на механичните загуби

УВОД

Каучукопреработващата промишленост винаги се е съобразявала както с най-новите постижения в областта на синтеза на полимери и ингредиенты, така и с непрекъснато нарастващите изисквания за опазване на околната среда.

В тази връзка през последните 15-20 години в нея се наблюдават следните тенденции:

- Намаляване на съдържанието или пълна замяна на цинковия оксид, определян като екоотоксичен.

Според някои данни всяка година в Европейския съюз се употребяват около 300 хил. тона цинков оксид, $\frac{3}{4}$ от който се използва в автомобилните гуми и каучуковите изделия. Грижата за околната среда е продиктувала и създаването на проекта „Екоцинк” от Европейската комисия, според който се изисква количеството на цинковия оксид в каучуковите смеси да се сведе до минимум. Наложени са редица ограничения от страна на Европейската комисия по отношение на дозировката на ZnO в каучуковите смеси. В резултат на това много учени и фирми се обединиха около идеята за търсене и намиране на заместител на ZnO: предлага се използване на цинк-съдържащи органични съединения с понижено съдържание на цинка в тях, най-вече цинков стеарат, цинков-т-глицеролат и цинков 2-етилхексаноат, като се посочва, че по-ефективен от двете последни съединения е глицеролатът. S. Borgos и сътрудници предлагат замяна на цинковия оксид с алкални и алкалоземни оксиди, слоести двойни хидроксиди и др. За подобни цели се предлагат и метални комплекси на тиодигликола.

- Широко навлизане на цинковите соли на някои наситени и ненаситени органични киселини /т.н. цинкови сапуни/ като полифункционални ингредиенты и предлагането им от водещи фирми като пазарен продукт.

Цинковите сапуни с къса алифатна верига /C₆-C₈/ проявяват активиращо действие и в отсъствие на цинков оксид. Заменянето на цинковия оксид в каучуковата смес с цинкови сапуни води до намаляване на съдържанието на цинковите йони, до по-добро диспергиране на ускорителите и пълнителите в каучуковата матрица и до подобряване на механичните свойства на получените композити. Цинковите соли на органичните киселини с по-дълга алифатна верига /C₁₆-C₁₈/ проявяват по-слабо изразено активиращо действие, но добавянето им към каучукови смеси, в които присъства цинков оксид и тиазолен ускорител, води до подобряване на пластичността на смесите, а така също на якостта на опън, твърдостта и

еластичността на вулканизатите.

В зависимост от структурата на мастните киселини, техните цинкови соли проявяват различна ефективност в каучуковите смеси. Различни сапуни на органичните киселини са изследвани в смеси от естествен каучук, с цел да се покаже зависимостта на техните свойства от структурата им. Изследвано е влиянието на дължината на веригата, разклонението и съдържанието на арилна група върху плътността на напречните връзки и устойчивостта на реверсия .

- Замяна на въглеродните сажди със силициев диоксид, особено при производството на пневматични гуми, наложено от екологични съображения и съображения за сигурност на пътуващите.

При използването на силициев диоксид, в каучуковите смеси задължително присъстват и бифункционални органосилани, които подобряват диспергирането на пълнителя по време на смесване, подобно на цинковите сапуни, но и осъществяват по-здрава връзка „полимер-пълнител”, в резултат на което се подобряват механичните и динамични свойства на вулканизатите. Недостатък на естествения каучук обаче е, че при вулканизация при температури над 150°C се наблюдава реверсия, което е нежелателно. Този недостатък би могъл да се преодолее чрез употребата на различни полифункционални добавки, в т.ч. цинкови соли на органични киселини. От една страна тези добавки могат да служат като активатор на ускорената сярна вулканизация, а от друга като омекчители, диспергатори и вещества, които намаляват реверсията, наблюдаваща се при вулканизацията на естествения каучук при температури над 150°C.

ТЕЗА

По теоретични предпоставки цинковият резинат, който представлява сол на монокарбоновите смолни киселини от групата на терпеноидите с изоциклична структура би могъл да бъде използван като полифункционална добавка с понижено съдържание на цинк, имаща активиращо, пластифициращо, диспергиращо и антиреверсионно действие в каучуковите смеси. Интересът ни е свързан преди всичко с използването му в естествения каучук, най-важният за нас политерпен. Подобен подход, а именно търсене на съответствие между сродните терпеноид – цинков резинат и политерпен – естествен каучук, не срещнахме в литературата. Това сродство и добрата технологична съвместимост не трябва да се пренебрегват, тъй като е добре известно, че поради ограничената съвместимост на някои ingredienti с еластомерната матрица може да се наблюдава т.н. изцветяване.

ЦЕЛ

Да се изследва влиянието на цинковия резинат върху основните характеристики (вулканизационни, физикомеханични, физикохимични, динамични и др.) на смеси и вулканизати на база ненапълнен и напълнен естествен каучук в присъствие на различни по химична природа ускорители.

ЗАДАЧИ

За постигане на тази цел си поставихме следните задачи:

- Изследване на влиянието на цинковия резинат върху вулканизационните, физикохимични и физикомеханични характеристики, както и върху устойчивостта на топлинно стареене на ненапълнени смеси на база естествен каучук в присъствие на най-често използваните в съвременната каучукопреработваща промишленост ускорители от групата на тиазолите, тиурамсулфидите и сулфенамидите.

- Изследване на влиянието на цинковия резинат върху вулканизационните, физикохимични и физикомеханични характеристики, както и върху устойчивостта на топлинно стареене на сажденонапълнени смеси на база естествен каучук в присъствие на сулфенамиден ускорител.

- Изследване на влиянието на цинковия резинат върху вулканизационните, физикохимични и физикомеханични характеристики, както и върху устойчивостта на топлинно стареене на напълнени със силициев диоксид смеси на база естествен каучук в присъствие на сулфенамиден ускорител и бифункционален органосилан.

- Изследване на динамичните свойства на напълнените със силициев диоксид в присъствие на органосилан композити на база естествен каучук, съдържащи цинков резинат самостоятелно или в комбинация с цинков оксид с оглед използване на комбинацията „силициев диоксид - бифункционален органосилан - цинков оксид - цинков резинат“ в състави на смеси за протектори на „зелени“ гуми.

- Сравнителна оценка на активностите на цинковия резинат по отношение на активностите на други подобни продукти.

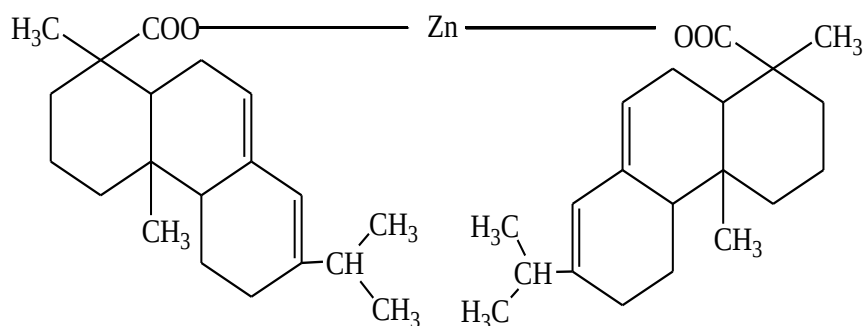
ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

Литературният обзор включва следните раздели: изопrenoиди (терпеноиди), активатори на сяръната вулканизацията, роля и място на активаторите във вулканизационния процес и механизма на вулканизация, изследвания свързани с опити за замяна на ZnO с други химични съединения, изследвания върху влиянието на Zn-соли на органични киселини на свойствата на вулканизатите и анализ на литературния обзор.

1. Цинков резинат

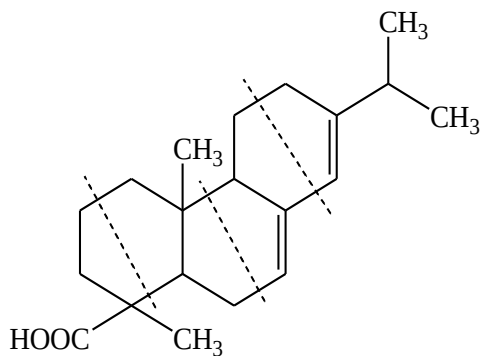
Направеният анализ ни даде основание да направим следните теоретични предпоставки:

1/ Резинатът представлява цинкова сол на смолните киселини, които са монокарбонови киселини с изоциклична структура – главно абиетинова, левопимарова и декстропимарова, като може да бъде представен с формулата:



2/ Съединенията с изоциклична структура може да бъдат разглеждани като димери (терпени), тримери или полимери (политерпени) на изопрена и техни кислородни производни (терпеноиди). Най-важният за нас политерпен е естествения каучук.

3/ Абиетиновата киселина, както и другите смолни киселини, могат да се разглеждат и като изопrenoиди, което се вижда от следната интерпретация на формулата ѝ.



По този начин тя отново се доближава до естествения каучук, в който преобладава 1,4-цис-полиизопренът.

Вижда се, че от една страна, съдържанието на цинк в цинковия резинат е много по-ниско от това в цинковия оксид, а от друга може да се очаква една добра негова технологична съвместимост с естествения каучук на базата на сходната им химична природа, както и добро диспергиране в еластомерната матрица.

4/ Посочената химична структура на цинковия резинат подсказва една значителна подвижност на цинковия катион, което е от важно значение с оглед използването му за активатор на вулканизационния процес.

5/ Процентното съдържание на цинка в резината е около 7,5%, докато в ZnO то е около 80%, т.е. то е десетократно по-ниско.

2. Анализ на литературния обзор

Каучуковата наука и технология продължава да е съпътствана от множество проблеми. Един от най-важните се явява липсата на единна и общопризната теория на вулканизационния процес. Общоприето е единствено становището, че се касае за много сложен комплекс от паралелно и последователно протичащи химични и физикохимични реакции. Особено място в този контекст заемат активаторите, по-точно тяхната роля при формирането на вулканизиращите комплекси. Може би най-консервативен ингредиент в този смисъл, наред със сярата се явява традиционният активатор – цинковия оксид. Съвременните екологични изисквания обаче налагат и адекватни мерки за неговото намаляване в каучуковите смеси или пълното му елиминиране. Това от своя страна мотивира изследователите за нови изследвания в тази насока – използване на смесени оксиди като активатори, обстойни изследвания на различни научни колективи върху възможността за използване на цинковите соли на наситените и ненаситените мастни киселини като полифункционални добавки в това число и като активатори на вулканизационния процес с многократно по-ниско съдържание на цинк в сравнение с цинковия оксид. Литературата и наличните пазарни продукти показват, че солите от този тип неотстъпно си пробиват път в съвременната каучукопреработваща промишленост.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

1. Използвани рецептурни състави

В таблици 1-2 са представени съставите на използваните в дисертацията каучукови смеси.

Таблица 1. Съставите на ненапълнени каучукови смеси на базата на естествен каучук

Шифър Състав	K-0 с MBT	K-1 с MBT	K-2 с MBT	K-3 с MBT	T-0 с TMTD	T-1 с TMTD	T-2 с TMTD	T-3 с TMTD	C-0 с CBS	C-1 с CBS	C-2 с CBS	C-3 с CBS
NR (SMR 10)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	5.0	-	-	-	5.0	-	-	-	5.0	-	-	-
Zn(St) ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn(R) ₂	-	5.0	10.0	15.0	-	5.0	10.0	15.0	-	5.0	10.0	15.0
Стеаринова киселина	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MBT	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
TMTD	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-
CBS	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0
S	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Таблица 2. Съставите на напълнени със сажди и силициев диоксид каучукови смеси на базата на естествен каучук

Шифър Състав	ZnO	Zn(St) ₂	Zn(R) ₂	Ctrl	Zn(St) ₂	Zn(R) ₂	Pl	Ctrl +	Zn(St) ₂ +	Zn(R) ₂ +	Pl +
NR (SVR 10)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
SiO ₂ , Ultrasil 7000 GR	-	-	-	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
ZnO	5.0	-	-	-	-	-	-	4.0	4.0	4.0	4.0
Zn(St) ₂	-	5.0	-	-	5.0	-	-	-	5.0	-	-
Zn(R) ₂	-	-	5.0	-	-	5.0	-	-	-	5.0	-
Pl	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	5.0
Стеаринова киселина	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0
TESPT	-	-	-	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
TBBS	3.0	3.0	3.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
S	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
N330	50.0	50.0	50.0	-	-	-	-	-	-	-	-

2. Използвани методи за анализ

За охарактеризиране на каучуковите смеси и вулканизатите на тяхна основа са използвани стандартизирани и нестандартизирани методи. Към стандартизираните методи се отнасят:

БДС ISO 289-1:2002 - Определяне на вискозитетът по Муни на изследваните каучукови смеси.

БДС ISO 3417:2002 - Определяне на следните вулканизационни характеристики:

- M_L – минимален въртящ момент;
- M_H – максимален въртящ момент;
- разликата $\Delta M = M_H - M_L$ – показател, който представлява мярка за гъстотата на вулканизационната мрежа;
- индукционния период на процеса вулканизация - t_s ;
- оптималното време за вулканизация – t_{90} .

Вулканизационните характеристики бяха определени от вулканизационните изотерми, снети на осцилиращ дисков вулкаметър MDR 2000, Alpha Technology при температура 160°C.

За охарактеризиране на получените вулканизати бяха използвани следните методи:

БДС ISO 37:2002 – за определяне на модулите при 100% и 300% удължение / M_{100} и M_{300} /;

БДС ISO 37:2002 – за определяне на якост на опън / σ /;

БДС ISO 37:2002 - за определяне на относително удължение / $\epsilon_{отн}$ /;

БДС ISO 2285:1996 - за определяне на остатъчно удължение / $\epsilon_{ост}$ /;

БДС ISO 7619:2001 - за определяне на твърдост по Шор /Sh/;

БДС ISO 188:2002 - за определяне на устойчивост на топлинно стареене /72 ч при 70°C/;

БДС ISO 4649:1998 - за определяне на изтриваемост.

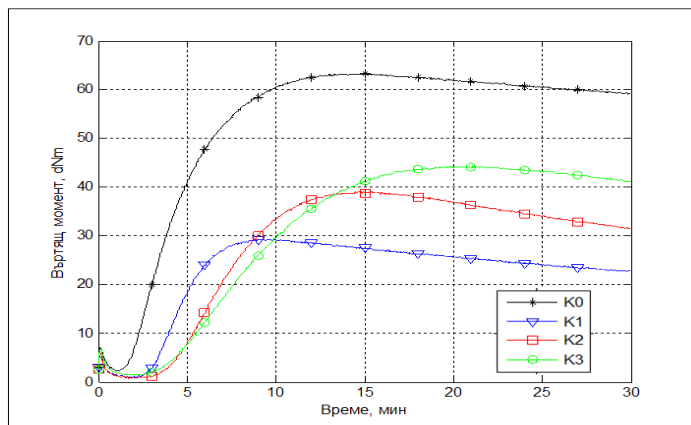
Към нестандартизираните методи за анализ се отнасят: определяне на параметрите на пространствената мрежа по равновесната степен на набъбване в органичен разтворител при различни времена на вулканизация; определяне на динамичните свойства на изследваните вулканизати - комплексният динамичен модул, равновесното топлообразуване и остатъчната деформация – чрез флексометър на Goodrich по методика, описана от Сахаров и сътрудници; определяне на зависимостите на $\tan \delta$ от температурата на изследваните вулканизати с помощта на динамичен механичен термичен анализ.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

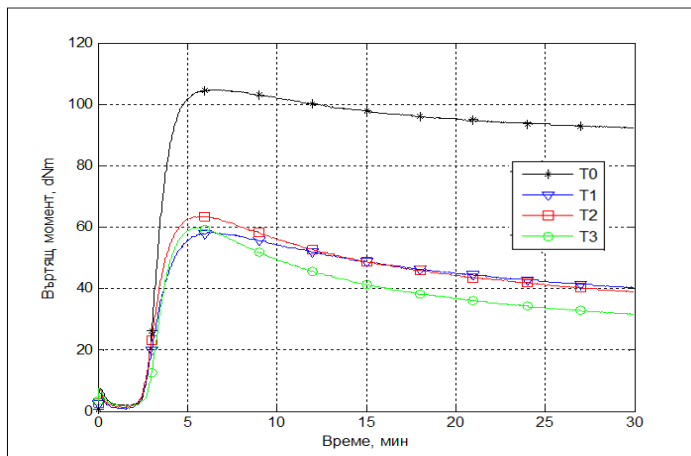
1. Еластомерни смеси с ускорители меркаптобензотиазол (MBT), тетрамилтиурамдисулфид (TMTD) и N-Циклохексил-2-бензотиазол-лилсулфенамид (CBS), съдържащи цинков резинат

Изследвано е влиянието на цинковия резинат върху вулканизационните, физикохимични и физикомеханични характеристики, както и върху устойчивостта на топлинно стареене на ненапълнени смеси на база естествен каучук в присъствие на най-често използваните, но с различна химична природа ускорители от групата на тиазолите, тиурамсулфидите и сулфенамидите, в съвременната каучукопреработваща промишленост.

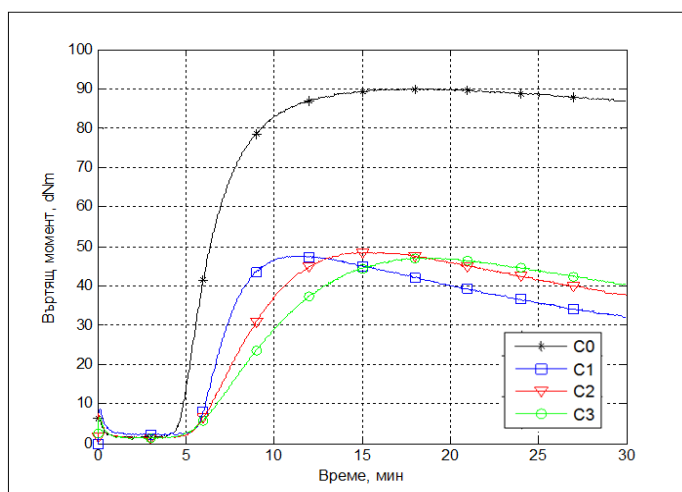
Вулканизационните изотерми на изследваните еластомерни смеси са представени на Фиг. 1, Фиг. 2 и Фиг. 3, а вулканизационните характеристики с ускорител MBT са систематизирани в Табл. 3.



Фиг. 1. Вулканизационни изотерми на каучукови смеси с ускорител MBT



Фиг. 2. Вулканизационни изотерми на каучукови смеси с ускорител TMTD



Фиг. 3. Вулканизационни изотерми на каучукови смеси с ускорител CBS

Таблица 3. Вулканизационни характеристики на вулканизати с MBT

Характеристики \ Шифър на сместа	К-0	К-1	К-2	К-3
M_L , dNm	0.23	0.08	0.08	0.13
M_H , dNm	6.33	2.92	3.90	4.43
$\Delta M = (M_H - M_L)$	7.49	3.0	3.82	4.3
t_S , min:sec	1:10	1:34	2:50	3:10
t_{90} , min:sec	3:21	2:42	4:17	5:41

Минималният въртящ момент M_L за смесите с ускорител MBT е значително по-нисък за пробите с 5.0 и 10.0 мас.ч. $Zn(R)_2$ спрямо еталонните с ZnO , което означава, че са с по-висока пластичност.

Можем да допуснем, че и в двата случая $Zn(R)_2$, когато е в по-големи количества действа и като омекчител, т.е. намалява вискозитета на невулканизираната каучукова смес. Това може да се обясни с факта, че органичната част на молекулата на $Zn(R)_2$, която е твърде обемиста, раздалечава макромолекулите на каучука и по този начин понижава междумолекулните сили между тях. Подобен ефект е наблюдаван и при цинковия стеарат. От друга страна Zn -соли, както на алифатните, така и на цикличните органични киселини проявяват свойства на ПАВ, което също влияе на солюбилизацията на образувания сулфидиращ комплекс между ускорителя, активатора и сярата в еластомерната матрица и респективно на механизма на вулканизационния процес.

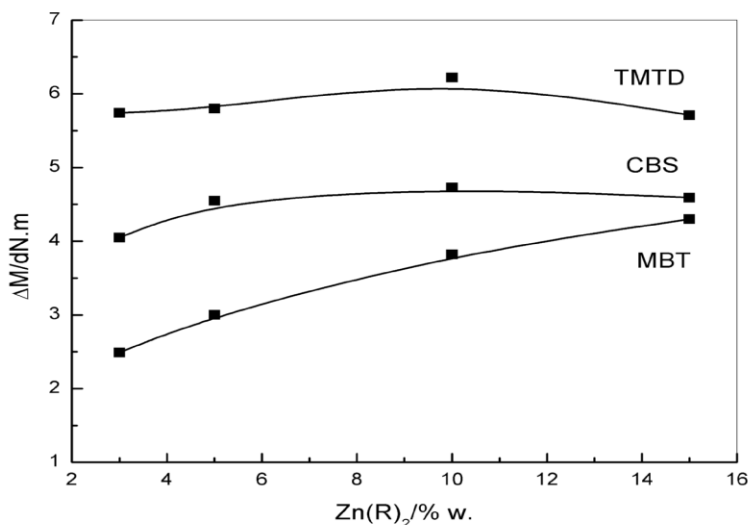
Максималният въртящ момент M_H , който е мярка за твърдостта на вулканизата е значително по-малък, като с увеличаване на количеството на $Zn(R)_2$ в каучуковите смеси M_H нараства до стойности, близки до еталонната смес с ZnO . Ходът на вулканизационните изотерми показва, че реверсията на вулканизацията е слабо изразена и подобна на тази на еталонната проба с ZnO .

Следващият показател, който представлява интерес е времето t_s , изразяващо индукционния период на процеса вулканизация. За серията смеси с ускорител MBT то нараства с увеличаване на количеството на $Zn(R)_2$ от 1.34 до 3.10 min:sec при 1,10 за еталонната проба.

Като най-важен показател обаче смятаме оптималното време за вулканизация – t_{90} .

При композитите с MBT, с увеличаване на съдържанието на $Zn(R)_2$ на 5.0; 10.0 и 15.0 мас.ч. t_{90} нараства съответно от 2.42 на 4.17 и 5.41 min:sec, при еталонна стойност 3.21 min:sec за цинковия оксид.

Много важен показател, особено при нашите изследвания, се явява разликата $\Delta M = M_H - M_L$, която представлява мярка за твърдостта на вулканизатите, респективно за гъстотата на вулканизационната мрежа /Фиг.4/.

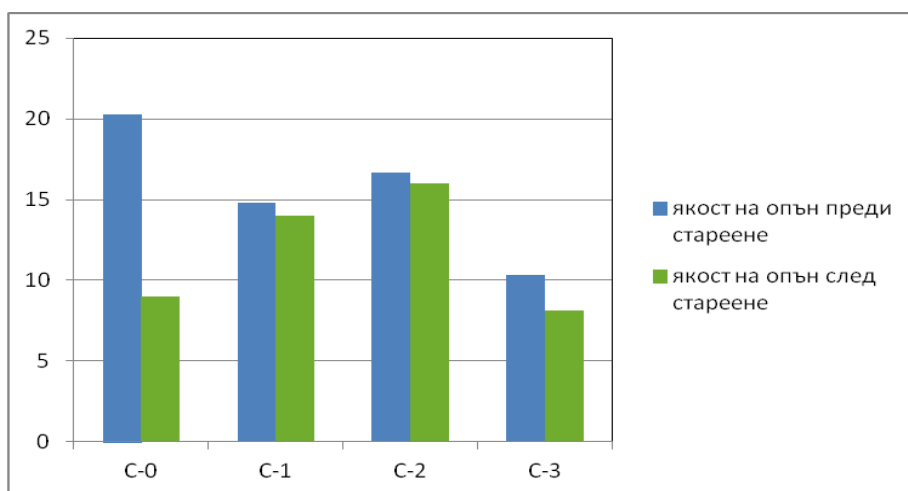


Фиг. 4. Зависимост на ΔM от количеството $Zn(R)_2$

На Фиг. 4 са представени графично зависимостите на ΔM от количеството на $Zn(R)_2$ в каучуковите смеси при използването на различни ускорители MBT и TMTD и CBS. Вижда се, че кривите, отразяващи горната зависимост имат различен ход и различно местоположение в

координатната система. Това ни позволява да допуснем, че има известни различия в параметрите на вулканизационната мрежа при трите вида ускорители при еднакви други условия, т.е. имат влияние върху ефективността на $Zn(R)_2$. Последното напълно съвпада с избраната от нас концепция за подбора на ускорители с различна химична природа, с оглед изясняване на предполагаемия механизъм на действие на цинковия резинат като активатор. Вероятно се образуват различни координационни сулфидиращи комплекси с Zn -йон, които респективно са с различно солубилизиращо действие в еластомерната матрица.

Резултатите от проведеното топлинно стареене на образци от вулканизати с различно съдържание на цинков резинат при $70^{\circ}C$ в продължение на 72 часа показват, че в този конкретен случай последните проявяват действие на противостарители. Наблюдаваният факт изисква допълнително изследване, тъй като не се наблюдава при смесите с ускорители от групата на тиазолите и тиурамсулфидите. По тази причина може да се свърже със спецификата на сулфенамидите и поведението на резината в тяхно присъствие.



Фиг. 5. Якост на опън на вулканизати с ускорител CBS преди и след стареене

Очевидно е от получените до тук резултати, че директната замяна на еквивалентни количества на цинков оксид с цинков резинат води до снижаване на физикомеханичните показатели, поради доста по-рядката вулканизационна мрежа. От съвременните разбирания за механизма на ускорената сярна вулканизация се знае, че ролята на цинка в него като преходен метал се свежда до образуване на сравнително здрави координационни връзки и в резултат от това на стабилни комплекси (благодарение на електронната структура на цинка се образуват типични координационни комплекси с координационно число 4, 5 или 6). Такива комплекси при вулканизация в присъствие на тиазоли и сулфенамиди са дори изолирани.

Допуска се, че цинковите йони предизвикват активиране на тези комплекси чрез разширяване и свиване на електронните си обвивки и по този начин те се превръщат в движеща сила на вулканизационния процес, тъй като активността на тези комплекси контролира образуването на серните връзки по време на вулканизацията.

Очевидно е от описаното по-горе, че при десетократно понижаване на концентрацията на цинковите йони (цинков резинат – 7,5 %, цинков оксид – 80 %) се получава дефицит на цинкови йони, респективно координационни комплекси и като краен резултат понижено количество на серните връзки, което установяваме при всички изследвани случаи. Завишаване на количеството на резината води до завишаване на концентрацията на цинковите йони, респективно координационните комплекси, което води до по-гъста вулканизационна мрежа, по-висока степен на вулканизация, съответно по-добри механични показатели. Очевидно подходът трябва да бъде друг при опитите за замяна на цинковия оксид – частична, а не пълна замяна на цинковия оксид и особено в търсене на комбинации на цинков оксид с цинков резинат или на различни по структура цинкови соли.

Очевидно е също така, че структурата на цинковия резинат обуславя някои негови специфични особености, дължащи се на идентичната структура на абиетиновата киселина. Редица цинкови соли на карбоновите киселини могат да имат повърхностно-активно действие. Те могат да формират слоеве между еластомерните вериги, като по този начин могат да понижат вискозитета на смесите и да подобрят тяхното течение. В изследваните случаи това намира израз в понижаването на минималния въртящ момент M_L , който е свързан с ефективния вискозитет, както и с понижаване на вискозитета по Муни, също наблюдаван от нас, т.е. с установяване на омекчително и/или пластифициращо действие.

2. Сажденонапълнени еластомерни смеси с ускорител N-трет-бутил-2-бензотиазолилсулфенамид (TBBS), съдържащи цинков резинат

В Табл. 4 са представени вулканизационните характеристики на вулканизати на основата на NR със сулфенамиден ускорител TBBS и три различни активатора: ZnO, Zn - стеарат, Zn – резинат в количества 5 мас.ч. От данните се вижда, че M_L постепенно нараства в посока от ZnO към цинков резинат, а M_H намалява в същата посока.

Таблица 4. Вулканизационни характеристики на напълнени със сажди вулканизати с ускорител TBBS

Шифър на сместа Характеристики	ZnO	Zn(St) ₂	Zn(R) ₂
M _L , dNm	1.58	1.62	1.75
M _H , dNm	29.40	19.97	18.65
ΔM = (M _H - M _L)	27.82	18.45	16.90
t _s , min:sec	2:29	2:31	2:31
t ₉₀ , min:sec	6:37	3:45	3:22

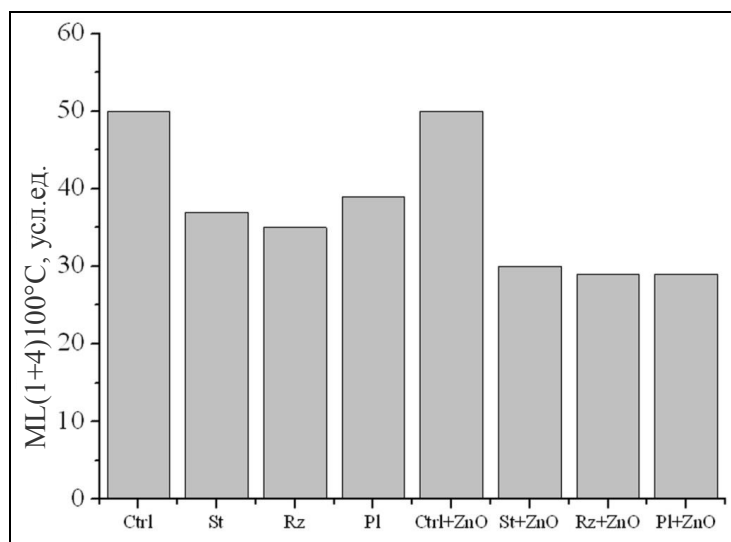
Разликата $\Delta M = (M_H - M_L)$, която е мярка за твърдостта на вулканизатите, респективно за гъстотата на вулканизационната мрежа, също намалява по стойност при стеарата и резината като най-висока е стойността при еталонната проба с ZnO – 27.82 dNm. Следователно при активатор цинков резинат се получава по-рядка вулканизационна мрежа. Очевидно е сходството в стойностите между цинков стеарат и цинков резинат.

Оптималното време за вулканизация t_{90} намалява, като при стеарата и резината стойностите му са много близки. Това показва, че при еднакви количества цинков оксид, цинков стеарат и цинков резинат – 5 мас.ч. и един и същ ускорител TBBS, последните два композита вулканизират за по-кратко време, което вероятно се дължи на формирането на много по-рядка вулканизационна структура и изчерпване на възможностите за образуване на нови връзки след определен период от време. Едно друго възможно обяснение е, че съгласно теорията на Soran се образува хелатен комплекс между цинковия оксид и тиазолния пръстен на ускорителя и прикачената към него молекула на сярата, което води до намаляване на скоростта на вулканизация, но се образува вулканизационна мрежа с по-малка полисулфидност на връзките, респективно по-термостабилна вулканизационна мрежа. Поради липсата на цинков оксид при стеарата и резината такъв комплекс не се образува и вулканизацията протича бързо. Индукционният период t_s е почти еднакъв.

3. Напълнени със силициев диоксид еластомерни смеси, съдържащи ускорител N-трет-бутил-2-бензотиазолилсулфенамид (TBBS)

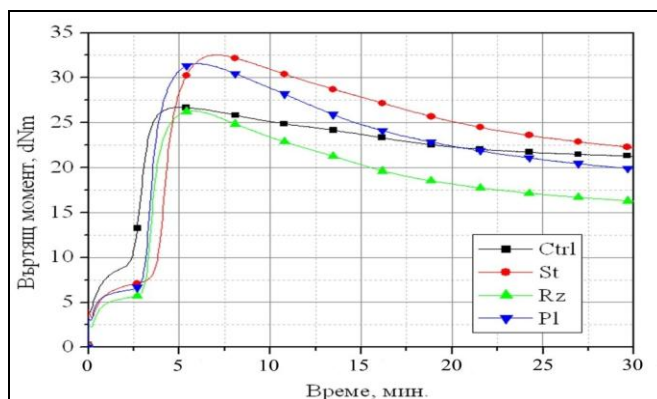
3.1. Вулканизационни характеристики и вискозитет по Муни на изследваните каучукови смеси

На Фиг. 6 е представен вискозитетът по Муни на изследваните каучукови смеси. От фигурата се вижда, че съставите несъдържащи цинкови соли имат вискозитет по Муни около 50 МЕ (Муни единици), като присъствието на цинков оксид и стеаринова киселина не оказва влияние върху този показател. В отсъствие на цинков оксид, цинковите соли водят до намаляване на вискозитета с около 15 МЕ като би могло да се отбележи малко по-доброто пластифициращо действие на цинковия резинат в сравнение с цинковия стеарат и пластикол. Последното потвърждава направените по-рано мотивирани предпоставки за ролята на структурата му, по-точно на сродството му с еластомерната матрица върху функциите му в каучуковата смес. В присъствие на цинков оксид пластифициращото действие на цинковите соли е малко по-силно изразено /вискозитета по Муни намалява с около 20 пункта/. В този случай не се забелязва съществено влияние на вида на сапуна върху вискозитета на изследваните каучукови смеси.



Фиг. 6. Вискозитет по Муни на изследваните смеси в зависимост от присъствието на различни цинкови соли

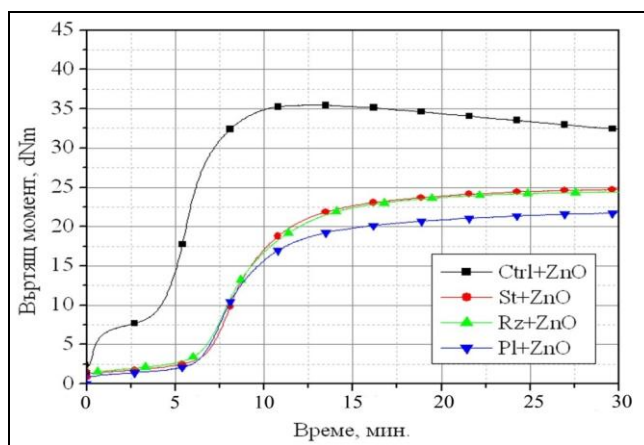
На Фиг. 7 са показани вулканизационните изотерми на изследваните състави в отсъствие на цинков оксид и стеаринова киселина, снети с помощта на реометър Монсанто при 160°C .



Фиг. 7. Вулканизационни изотерми на каучукови смеси, съдържащи различни цинкови соли в отсъствие на цинков оксид

От фигурата се вижда, че при всички изследвани състави вулканизацията започва много бързо, поради което не се наблюдава термопластичност. Времето за начало на вулканизация T_{s2} е от порядъка на 30 сек., което е много кратко за състави ускорени със сулфенамиден ускорител. При всички изследвани състави се наблюдава силна реверсия в хода на кривите след оптимума на вулканизация. Най-слабо изразена е реверсията на контролната смес (Ctrl), несъдържаща цинкова сол. Смесите, които съдържат цинков стеарат (St) или пластикол (Pl) имат по-висок максимален въртящ момент от тези несъдържащи (Ctrl) сапун или съдържащи цинков резинат (Rz).

На Фиг. 8 са показани вулканизационните изотерми на съставите, съдържащи различни цинкови соли на органични киселини в присъствие на цинков оксид.



Фиг. 8. Вулканизационни изотерми на каучукови смеси, съдържащи различни цинкови соли в присъствие на цинков оксид

От Фиг. 8 се вижда, че при контролната смес (Ctrl+ZnO), в която присъства само цинков оксид и стеаринова киселина, вулканизацията също започва много бързо, т.е. няма термопластичност. Максималният въртящ момент на тази смес е най-висок (35 dNm), като се наблюдава реверсия на кривата след достигане на максималния въртящ момент. В този случай реверсията е значително по-слабо изразена от тази при съставите, несъдържащи цинков оксид и стеаринова киселина или съдържащи само цинкови соли (Фиг. 7). Когато в смесите присъства комбинация от цинков оксид и цинкови соли се наблюдава коренна промяна в хода на кривите. Времето за начало на вулканизация нараства на 6 мин., което е нормално за сулфенамидните ускорители. Максималният въртящ момент е по-нисък от този на контролния състав, несъдържащ цинкови соли (Ctrl+ZnO), но не се наблюдава реверсия в хода на кривите т.е. имаме широко плато на вулканизация. Причина за това вероятно е образуването на координационен комплекс между цинковия оксид, цинковите соли, ускорителя и сярата, което води до забавяне началото на вулканизация и се образува по-стабилна вулканизационна структура. Вероятно този комплекс (ZnO+цинкови соли) действа и термостабилизиращо възпрепятствайки деструкционните процеси, протичащи по основната верига на еластомера при температурата на вулканизация. Вижда се, че смесите със St и Rz имат почти еднакво действие.

В Табл. 5 са представени вулканизационните характеристики на изследваните каучукови смеси, определени от показаните им по-горе кинетични криви на вулканизация.

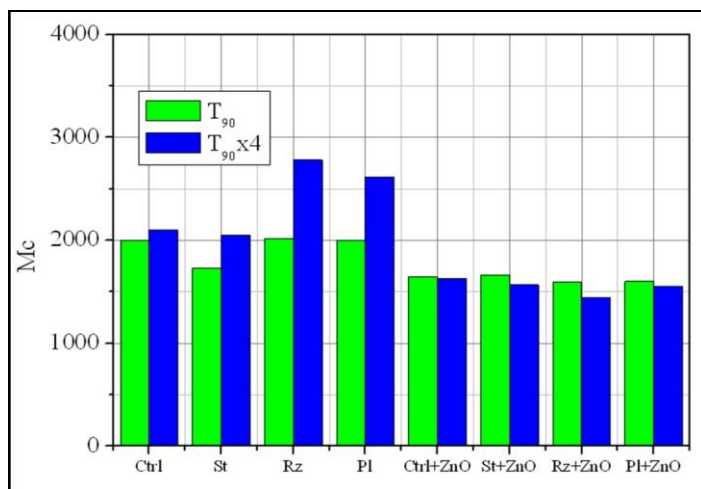
Таблица 5. Вулканизационни характеристики

	Ctrl	St	Rz	Pl	Ctrl+ ZnO	St+ ZnO	Rz+ ZnO	Pl+ ZnO
M _{min} , dNm	3.7	3.3	2.2	3.0	3.1	1.3	1.4	1.3
M _{max} , dNm	26.7	32.6	26.3	31.6	38.1	24.7	24.4	23.7
ΔM, dNm	23.0	29.3	24.1	28.6	35.0	23.4	23.0	22.4
Ts ₂ , min:sec	0:24	0:42	0:38	0:30	0:23	6:25	6:01	6:27
T ₉₀ , min:sec	3:27	5:15	4:16	4:22	8:36	14:28	14:25	15:16
V, %/min	33	22	29	29	13	12	13	10
tg δ при 160°C	0.137	0.078	0.109	0.087	0.086	0.048	0.082	0.067

От таблицата се вижда, че съставите несъдържащи цинков оксид имат значително по-висока скорост на вулканизация и то при много кратко време за начало на вулканизация (T_{s2}).

От тангенса на механичните загуби, отчетен при температурата на вулканизация 160°C и оптимума на вулканизация, може да се установи, че цинковите соли понижават този показател независимо от присъствието или отсъствието на цинков оксид. По-силно е изразено това понижение при съставите съдържащи цинков стеарат и пластикол (цинкови соли с алифатна органична част) в сравнение със състава съдържащ цинков резинат.

На Фиг. 9 са представени стойностите на молекулната маса на междувъзловия отрез (M_c), определени по равновесната степен на набъбване при различни времена на вулканизация. Вижда се, че вулканизатите формирани в присъствие на цинков оксид или комбинация от цинков оксид и цинкови соли формират малко по-плътна вулканизационна мрежа спрямо вулканизатите несъдържащи цинков оксид при оптималното време на вулканизация на образците (T_{90}). Докато при по-продължителната вулканизация ($4 \times T_{90}$) плътността на вулканизационната мрежа на тези вулканизати се увеличава незначително, то при вулканизатите, в които отсъства цинков оксид по-продължителното време на вулканизация води до намаляване плътността на вулканизационната мрежа. Получените резултати са в съответствие с представените по-горе вулканизационни криви, на които има силно изразена реверсия в хода за съставите, в които отсъства цинков оксид.



Фиг. 9. Молекулна маса на междувъзловия отрез на изследваните вулканизат при различните времена на вулканизация T_{90} и $4 \times T_{90}$

3.2. Физикомеханични свойства на вулканизатите

В Табл. 6 са показани физикомеханичните показатели на вулканизираните в оптимума на вулканизация (T_{90}) каучукови композити. От таблицата се вижда, че присъствието на

цинков оксид води до слабо повишение на напрежението при 300% удължение и намаление на остатъчното удължение ϵ_2 . Може да отбележим по-добрите резултати на пробите с Rz, самостоятелно и в комбинация с ZnO по отношение на σ спрямо контролната проба.

Таблица 6. Физикомеханични показатели на вулканизираните в оптималното време за вулканизация (T_{90}) композити

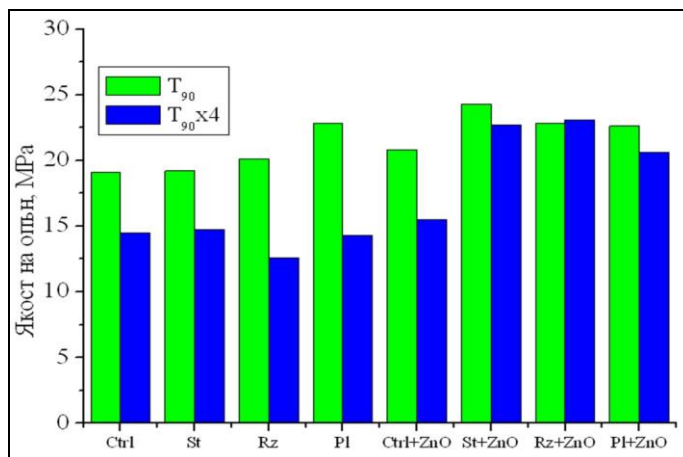
	Ctrl	St	Rz	Pl	Ctrl+ ZnO	St+ ZnO	Rz+ ZnO	Pl+ ZnO
Напрежение при 100% удължение, M_{100} , МПа	1.9	1.9	1.7	2.0	2.2	2.2	1.9	2.3
Напрежение при 300% удължение M_{300} , МПа	7.6	7.2	6.5	8.9	9.0	9.1	8.0	9.1
Якост на опън, σ , МПа	19.1	19.2	20.1	22.8	20.8	24.3	22.8	22.6
Относително удължение ϵ_1 , %	530	570	610	610	560	670	660	580
Остатъчно удължение ϵ_2 , %	25	50	35	45	30	20	25	20
Твърдост ШорА, отн. ед.	63	67	61	65	68	67	65	65

В Табл. 7 са показани физикомеханичните показатели на вулканизатите получени при време на вулканизация $4xT_{90}$. От таблицата се вижда, че при вулканизатите, несъдържащи цинков оксид напрежението при 300% удължение значително намалява, докато при вулканизатите съдържащи само цинков оксид не се променя, а при вулканизати съдържащи цинков оксид + цинкови соли нараства. Отново ще посочим по-добрите резултати на пробата Rz + ZnO по отношение на σ спрямо Ctrl проби и при двата варианта.

Таблица 7. Физикомеханични показатели на вулканизатите при 4 пъти по-високо време на вулканизация ($4xT_{90}$).

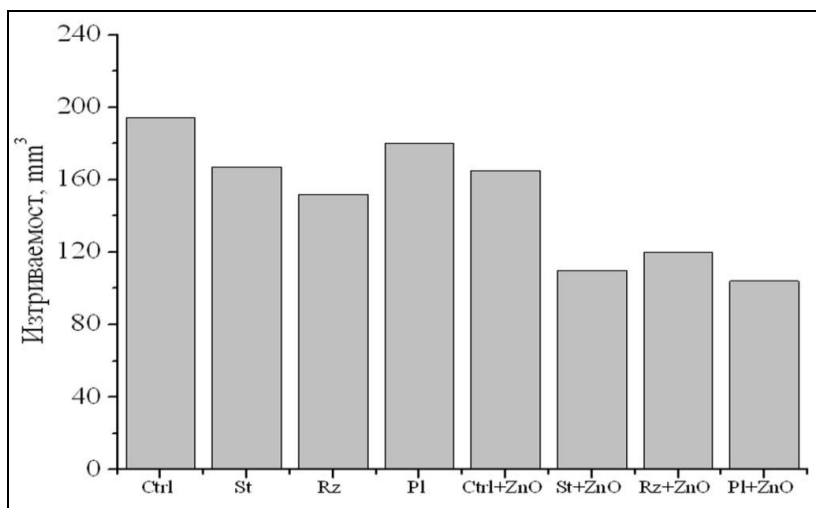
	Ctrl	St	Rz	Pl	Ctrl+ ZnO	St+ ZnO	Rz+ ZnO	Pl+ ZnO
Напрежение при 100% удължение, M_{100} , МПа	1.6	1.6	1.0	1.2	2.4	2.6	2.4	2.6
Напрежение при 300% удължение M_{300} , МПа	5.4	5.5	3.1	4.6	9.0	12.1	10.8	10.8
Якост на опън, σ , МПа	14.5	14.7	12.6	14.3	15.5	22.7	23.1	20.0
Относително удължение ϵ_1 , %	560	560	670	630	480	510	615	520
Остатъчно удължение ϵ_2 , %	30	40	35	40	25	25	30	30
Твърдост ШорА, отн. ед.	63	65	56	60	70	70	67	66

На Фиг. 10 е показана якостта на опън на изследваните вулканизати получени при различни времена на вулканизация. Вижда се, че за композитите, вулканизирани в оптимума на вулканизация T_{90} контролният вулканизат има якост около 19 МПа като присъствието на цинкови соли води до незначително повишаване на този показател. Може да се забележи, че присъствието на комбинация от цинков оксид и цинкова сол води до повишение на якостта на опън. При композитите вулканизирани за време $4 \times T_{90}$, несъдържащи цинков оксид се наблюдава много силно понижение на якостта на опън спрямо вулканизатите получени в оптимума на вулканизация. Подобна тенденция се наблюдава и при вулканизата вулканизиран само в присъствие на цинков оксид Ctrl+ZnO. Вулканизатите, в които присъства комбинацията от цинков оксид и цинкови соли не променят якостта си на опън при вулканизация $4 \times T_{90}$, а дори в някои случаи я повишават (Rz+ZnO). Това, по наше мнение е още един важен и много интересен факт в полза на използването на $Zn(R)_2$, самостоятелно или в комбинация с класическия ZnO. Благодарение на уникалното му сродство с еластомерната матрица вероятно се дължи и полифункционалното му действие в еластомерните смеси и вулканизатите на тяхна основа. Получените резултати напълно корелират с реверсията наблюдавана от вулканизационните криви. Отсъствието на реверсия в кривите на смесите, съдържащи комбинация от цинков оксид и цинков сапун не води до промяна на физикомеханичните показатели на тези смеси независимо от продължителността на вулканизация. Вулканизатите на съставите, на които се наблюдава реверсия в хода на вулканизационните криви (Ctrl, St, Rz, Pl, Ctrl+ZnO) значително влошават физикомеханичните си свойства при по-продължително време на вулканизация в сравнение с тези вулканизирани в оптимума на вулканизация.



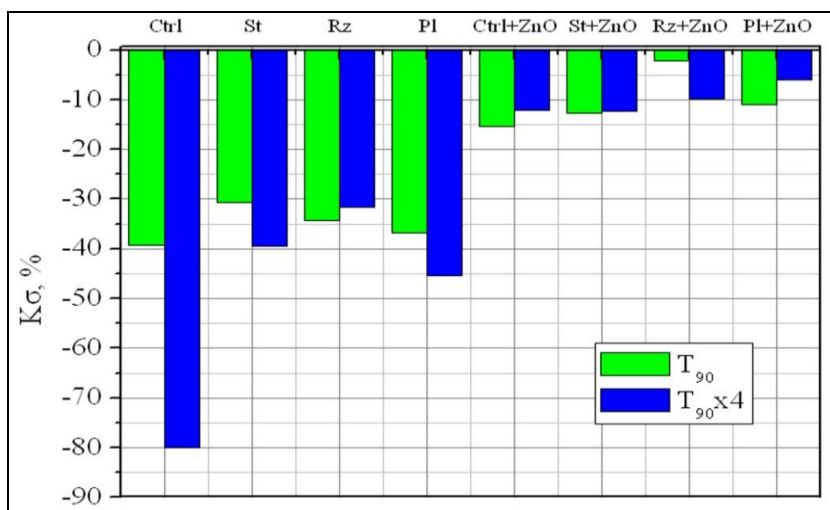
Фиг. 10. Зависимост на якостта на опън на изследваните вулканизати от времето на вулканизация T_{90} и $4 \times T_{90}$.

На Фиг. 11 са показани стойностите на изтриваемостта на изследваните състави. Може да се отбележи, че вулканизатите, съдържащи комбинацията от цинков оксид и цинкова сол са значително по-устойчиви на изтриване от вулканизатите несъдържащи цинков оксид или съдържащи само цинков оксид, което е в съответствие с другите физикомеханични свойства на вулканизатите.



Фиг. 11. Изтриваемост на изследваните вулканизати

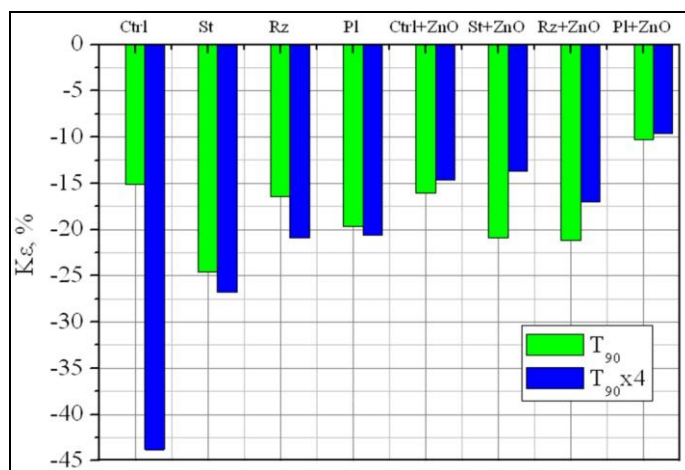
На Фиг. 12 са показани коефициентите на стареене на изследваните вулканизати. От фигурата се вижда, че вулканизатите, несъдържащи цинков оксид стареят значително повече от вулканизатите съдържащи цинков оксид. Композитите, несъдържащи цинков оксид и вулканизирани 4 пъти времето на оптимум на вулканизация са по склонни към стареене от тези, вулканизирани във времето за оптимум на вулканизация. Най-силно това е изразено при контролната проба, където $K\sigma = -40\%$ за вулканизатите вулканизирани в оптимума на вулканизация, а $K\sigma = -80\%$ за вулканизатите вулканизирани $4 \times T_{90}$. Изключение правят само съставите съдържащи $Zn(R)_2$, където коефициента на стареене е почти еднакъв независимо от времето на вулканизация. Този факт още един път потвърждава нашата теза за уникалните възможности, които му придава изопреноидната структура за влияние върху свойствата на еластомерните композити и вулканизати. Може да се отбележи, че вулканизатите съдържащи цинкови соли, като цяло са по-устойчиви на стареене от контролния, особено тези вулканизирани за време 4 пъти оптимум на вулканизация.



Фиг. 12. Коефициенти на стареене на изследваните вулканизати, получени в оптимума на вулканизация и $4 \times T_{90}$ по отношение якостта на опън

Вулканизатите, съдържащи цинков оксид са значително по-устойчиви на топлинно стареене, като не се забелязва промяна на коефициента на стареене в зависимост от времето на вулканизация на образците. Може да се отбележи, че присъствието на цинкови соли оказва допълнително положително влияние върху устойчивостта на стареене. По всяка вероятност, формираната в присъствие на ZnO или на комбинацията от цинков оксид и цинкова сол вулканизационна мрежа с по-ниска полисулфидност, е причината тези вулканизати да са значително по-топлоустойчиви.

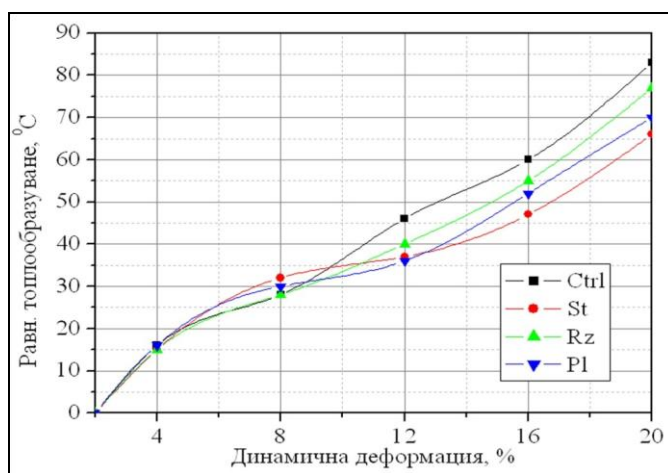
На Фиг. 13 са представени коефициентите на стареене по отношение относителното удължение на изследваните вулканизати. От фигурата се вижда, че за вулканизатите, вулканизирани в оптимума на вулканизация не може да бъде забелязано влияние върху коефициента на стареене в зависимост присъствието на цинков оксид или цинкова сол. За вулканизатите вулканизирани 4 пъти в оптимума на вулканизация отсъствието на цинков оксид води до значително по-ускорено стареене, което най-ярко е изразено при контролната проба, докато вулканизатите съдържащи цинкови соли (St, Rz, Pl) са по-устойчиви на стареене. Направи впечатление, че вулканизатите, получени в присъствие на цинков оксид и вулканизирани 4 пъти в оптимума на вулканизация са по-устойчиви на стареене от тези вулканизирани в оптимума на вулканизация, макар коефициентите да са близки по стойност. Най-устойчиви на стареене са вулканизатите, съдържащи комбинацията ZnO/Pl независимо от времето на вулканизацията им.



Фиг. 13. Коефициенти на стареене на изследваните вулканизати, получени в оптимума на вулканизация и $4 \times T_{90}$ по отношение относителното удължение

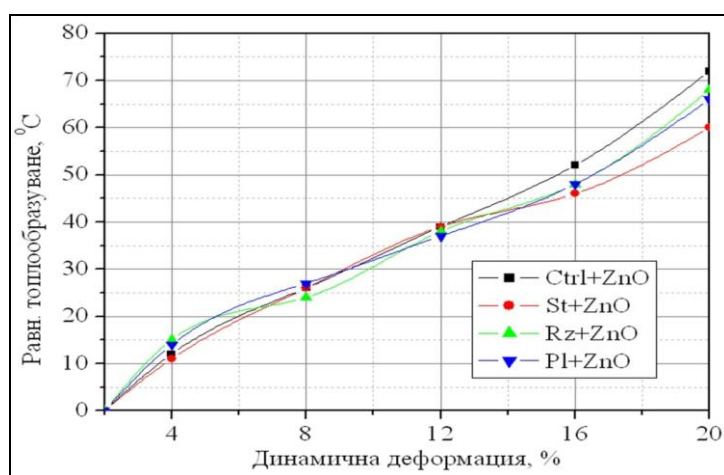
3.3. Динамични свойства на вулканизатите

На Фиг. 14 е представена зависимостта на равновесното топлообразуване от големината на динамичната деформация на вулканизатите, несъдържащи цинков оксид, определено на флексометър на Goodrich. От фигурата се вижда, че при деформации 4-8% изследваните вулканизати имат близки стойности. При по-високите динамични деформации вулканизатът, несъдържащ цинкова сол (Ctrl) има значително по-високо равновесно топлообразуване от вулканизатите, в които присъстват цинкови сапуни. Вулканизатът, съдържащ цинков стеарат има най-ниско равновесно топлообразуване, близки по-стойност до него са вулканизатите съдържащи пластикол. Вулканизатите, съдържащи цинков резинат имат по-високо равновесно топлообразуване от съдържащите цинков стеарат и пластикол, което вероятно се дължи на обемистия характер на неговата молекулна структура.

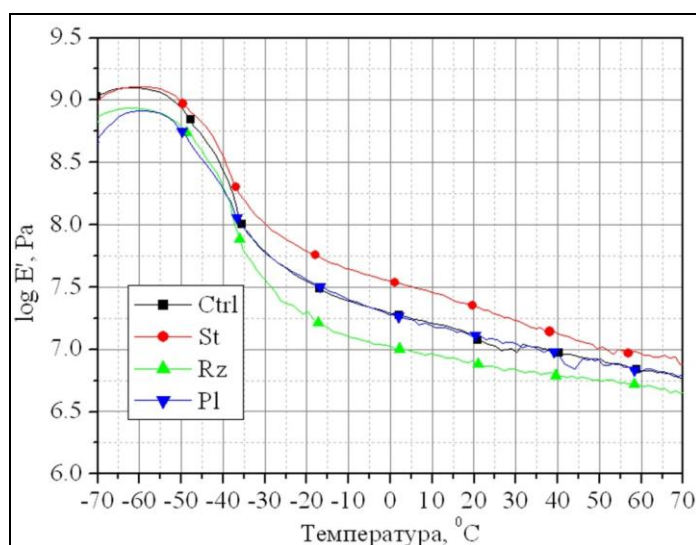


Фиг. 14. Зависимост на равновесното топлообразуване от динамичната деформация при вулканизати, несъдържащи цинков оксид.

На Фиг. 15 е представена зависимостта на равновесното топлообразуване от големината на динамичната деформация на вулканизатите, съдържащи цинков оксид или комбинация от цинков оксид и цинкови соли, определени на флексометър на Goodrich. Хода на кривите е подобен на този на вулканизатите, несъдържащи цинков оксид и в този случай най-високо равновесно топлообразуване има контролният вулканизат, съдържащ само цинков оксид. Най-ниско равновесно топлообразуване имат вулканизати, съдържащи комбинация от цинков оксид и цинков стеарат. Може да се отбележи, че вулканизатите, съдържащи цинков оксид или комбинация от цинков оксид и цинкови соли имат значително по-ниско равновесно топлообразуване от съответните вулканизати, несъдържащи цинков оксид (Фиг. 14).

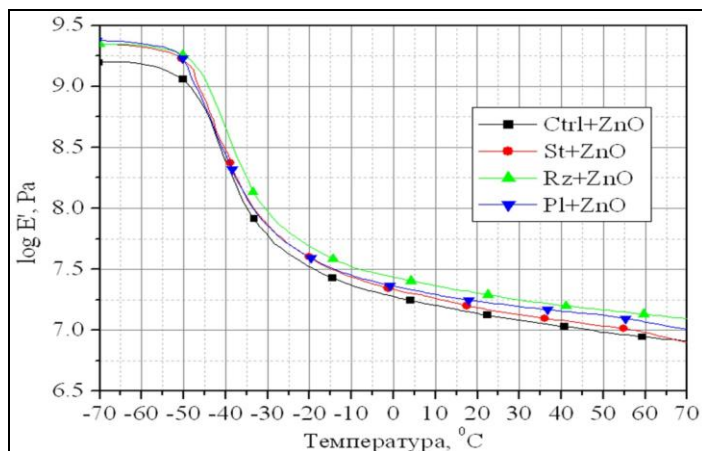


Фиг. 15. Зависимост на равновесното топлообразуване от динамичната деформация при вулканизати съдържащи цинков оксид



Фиг. 16. Зависимост на динамичния модул E' от температурата за вулканизатите, несъдържащи цинков оксид, вулканизирани за времето на оптимум на вулканизация T_{90}

На Фиг. 16 са показани зависимостите на динамичния модул E' от температурата на вулканизатите, несъдържащи цинков оксид, вулканизирани за времето на оптимум на вулканизация T_{90} . Вулканизатите, съдържащи цинков стеарат имат по-висок динамичен модул на натрупване E' , а тези съдържащи цинков резинат по-нисък от контролните вулканизати, над температурата на встъкляване T_g .

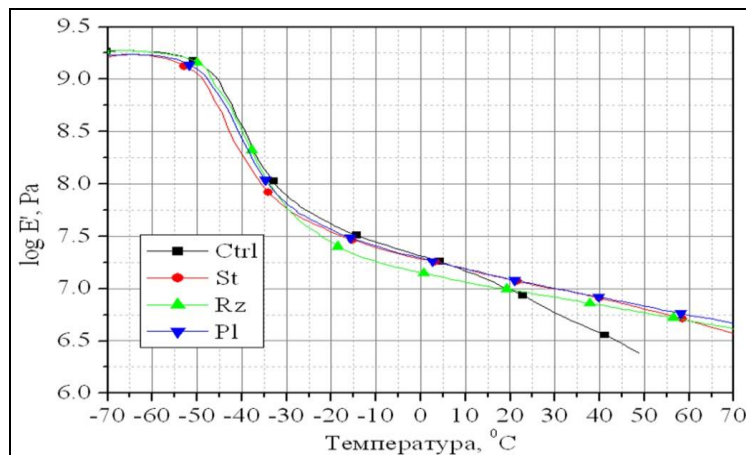


Фиг. 17. Зависимост на динамичния модул E' от температурата на вулканизати съдържащи цинков оксид или комбинация от цинков оксид и цинкови соли, вулканизирани за времето на оптимум на вулканизация T_{90}

На Фиг. 17 е представена зависимостта на динамичния модул E' от температурата на вулканизатите, съдържащи цинков оксид или комбинация от цинков оксид и цинкови сапуни, вулканизирани за времето на оптимум на вулканизация T_{90} . От фигурата се вижда, че тези вулканизати имат по-висок динамичен модул на натрупване за целия изследван температурен интервал в сравнение с вулканизатите несъдържащи цинков оксид. Наблюдава се и промяна на динамичния модул в зависимост от присъствието на цинкови соли. Контролната проба, съдържаща само цинков оксид има най-ниски стойности на динамичния модул, докато вулканизата съдържащ комбинация от цинков оксид и цинков резинат има най-високи стойности. При несъдържащите цинков оксид композити, вулканизатът съдържащ цинков резинат има най-ниска стойност т.е. може да се каже, че комбинацията цинков оксид/цинков резинат има синергично действие по отношение динамичния модул на натрупване.

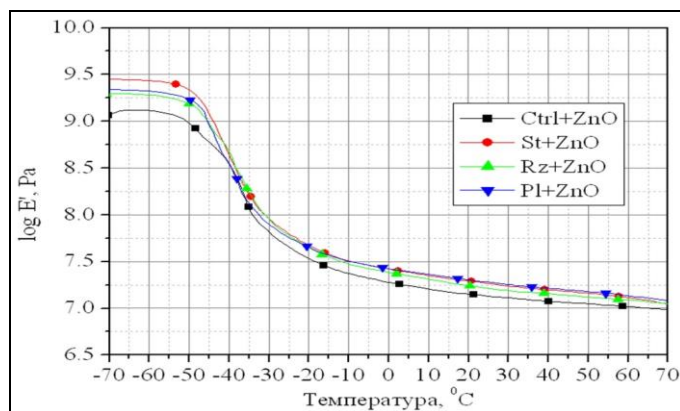
На Фиг. 18 са представени зависимостите на динамичния модул E' от температурата на вулканизатите, несъдържащи цинков оксид, вулканизирани за времето $4 \times T_{90}$. Видно е, че динамичните модули на вулканизатите след по-продължително вулканизиране намаляват значително в сравнение с тези вулканизираните в оптимума на вулканизация, което вероятно се дължи на разрушаване на част от вулканизационната структура при по-продължителната

вулканизация. Най-силно изразено е това при контролния вулканизат, където при 30-50°C настъпва рязък спад на динамичния модул, дължащ се по всяка вероятност на разрушаване на вулканизационната структура, което възпрепятства измерването на динамичния модул при по-високи температури.



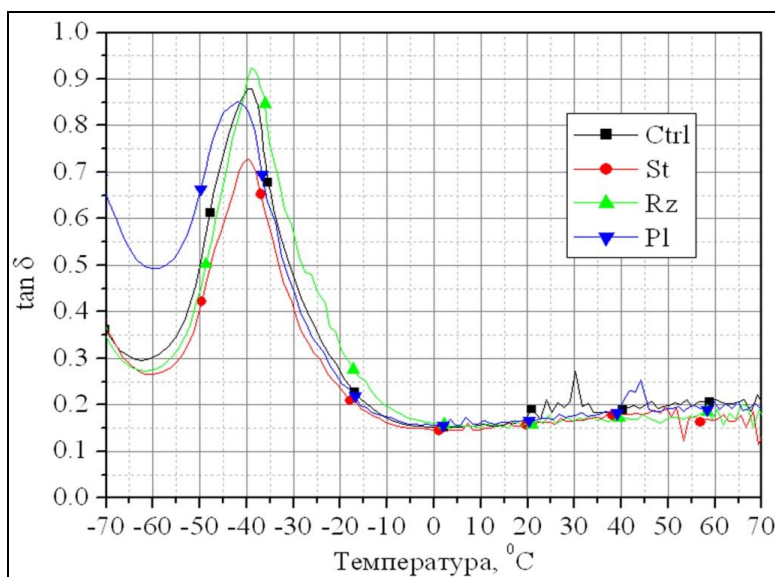
Фиг. 18. Зависимост на динамичния модул E' от температурата на вулканизати, несъдържащи цинков оксид, вулканизирани за времето $4xT_{90}$

На Фиг. 19 е представена зависимостта на динамичния модул E' от температурата за вулканизатите, съдържащи цинков оксид или комбинация от цинков оксид и цинкови соли, вулканизирани за време $4xT_{90}$. Видно е, че ходът на зависимостите е много близък до тези на вулканизатите вулканизирани в оптимума на вулканизация T_{90} т.е. в този случай нямаме съществена промяна на вулканизационната мрежа при по-продължителното време на вулканизация. Получените резултати кореспондират напълно с резултатите от физикомеханичните свойства, където също отсъстваше промяна в свойствата на вулканизатите при по-продължителното време за вулканизация.



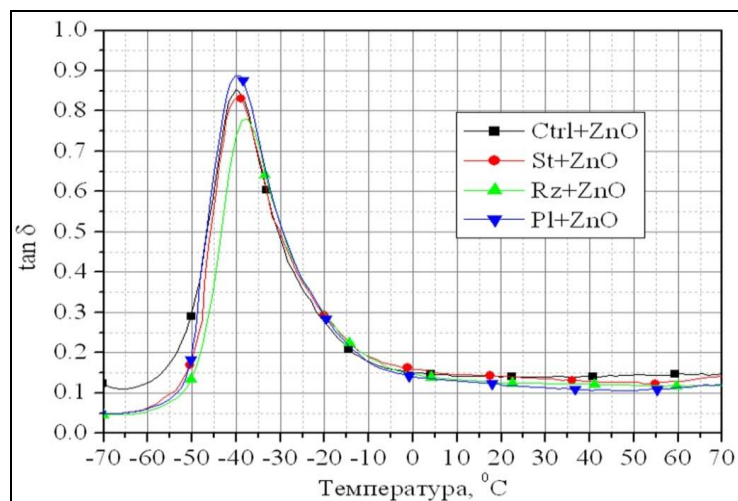
Фиг. 19. Зависимост на динамичния модул E' от температурата на вулканизати, съдържащи цинков оксид или комбинация от цинков оксид и цинкови соли, вулканизирани за време $4xT_{90}$

На Фиг. 20 са показани зависимостите на тангенса от ъгъла на механичните загуби ($\tan \delta$) от температурата за съставите, несъдържащи цинков оксид вулканизирани във времето за оптимум на вулканизация T_{90} . От фигурата се вижда, че T_g за всички вулканизати е около -40°C . Не се забелязва зависимост от присъствието на различните видове цинкови соли, най-нисък е тангенсът при температура около 0°C като стойността му е 0.15. При повишаване на температурата стойността на тангенса леко нараства до 0.20 при 60°C , което говори за не много добрата вулканизационна мрежа формирана в тези вулканизати.



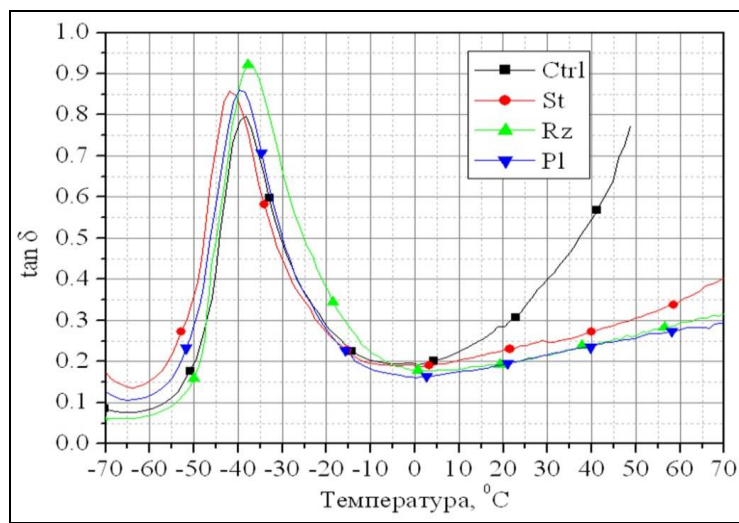
Фиг. 20. Зависимост на тангенса от ъгъла на механичните загуби ($\tan \delta$) от температурата за съставите, несъдържащи цинков оксид вулканизирани във времето за оптимум на вулканизация T_{90}

От Фиг. 21 се вижда, че тангенсът от ъгъла на механичните загуби на вулканизатите, съдържащи цинков оксид или комбинация от цинков оксид и цинкови соли при 0°C е около 0.13 (по-нисък от съставите несъдържащи цинков оксид) и с нарастване на температурата намалява. Изключение правят вулканизатите съдържащи само цинков оксид, при което тангенсът се запазва постоянен. $\tan \delta$ при 60°C е около 0.10 – 0.11, което е около два пъти по-ниско като стойност спрямо вулканизатите несъдържащи цинков оксид (Фиг. 20). От това би следвало, че вулканизатите, съдържащи комбинация от цинков оксид и цинкови соли би формирала два пъти по-ниско съпротивление при търкаляне спрямо вулканизатите, несъдържащи цинков оксид. Не може да бъде забелязана съществена разлика в тангенсът при 60°C в зависимост от вида на използваната цинкова сол.

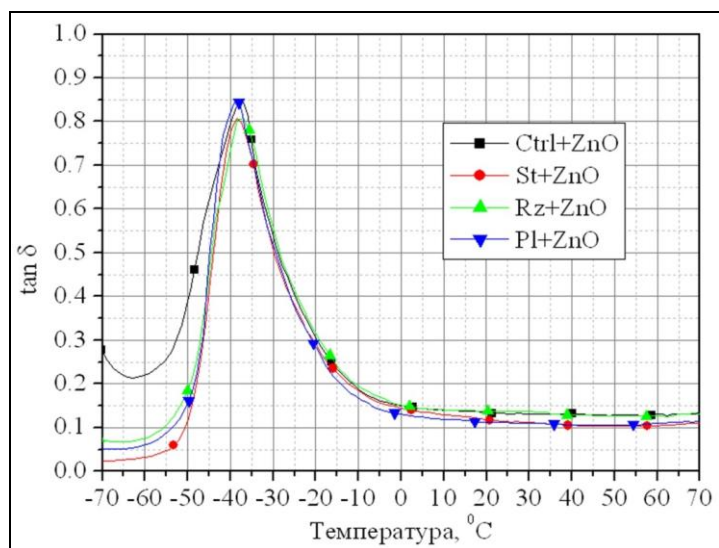


Фиг. 21. Зависимост на тангенса от ъгъла на механичните загуби ($\tan \delta$) от температурата за съставите, съдържащи цинков оксид или комбинация от цинков оксид и цинкови соли вулканизирани във времето за оптимум на вулканизация T_{90}

На Фиг. 22 са представени зависимостите на тангенса от ъгъла на механичните загуби на композитите, несъдържащи цинков оксид и стеаринова киселина вулканизирани за време $4xT_{90}$. От Фиг. 22 се вижда, че в съответствие и с получените резултати от физикомеханичните изпитания при тези вулканизати при по-продължителната вулканизация настъпва реверсия не само на механичните, но и в динамичните свойства. Тангенс δ при 0°C е около 0.2 и нараства до 0.28 – 0.33 при 60°C (0.20 за вулканизатите вулканизирани в оптимума на вулканизация) за вулканизатите получени в присъствието на цинкови соли. За контролния вулканизат тангенсът нараства много по-рязко след 0°C , което е в съответствие и с динамичния модул (фиг. 18).



Фиг. 22. Зависимост на тангенса от ъгъла на механичните загуби ($\tan \delta$) от температурата за съставите, несъдържащи цинков оксид вулканизирани за време $4xT_{90}$



Фиг. 23. Зависимост на тангенса от ъгъла на механичните загуби ($\tan \delta$) от температурата за съставите, съдържащи цинков оксид или комбинация от цинков оксид и цинкови соли, вулканизирани за време $4 \times T_{90}$

На Фиг. 23 са показани зависимостите на тангенса от ъгъла на механичните загуби ($\tan \delta$) от температурата за съставите, съдържащи цинков оксид или комбинация от цинков оксид и цинкови соли, вулканизирани за време $4 \times T_{90}$. Ходът на зависимостите повтаря хода на зависимостите на вулканизатите, вулканизирани в оптимума на вулканизация (фиг 21), което еднозначно говори, че по-продължителното време на вулканизация не оказва влияние на динамичните свойства на вулканизатите.

ИЗВОДИ

1. Изследвано е влиянието на цинковия резинат върху вулканизационните, физикохимичните, физикомеханичните и динамични характеристики на ненапълнени смеси и вулканизати на базата на естествен каучук, съдържащи като ускорители меркаптобензотиазол, тетраметилтиурамдисулфид и N-циклохексил-2-бензотиазолил сулфенамид, както и върху сажденонапълнени и напълнени със силициев диоксид смеси и вулканизати, съдържащи като ускорител N-трет-бутил-2-бензотиазолилсулфенамид. Установено е, че:

2. При ненапълнените вулканизати замяната на цинковия оксид с цинков резинат в еквивалентни количества води до понижаване на минималния и максимален въртящ момент, до увеличаване на индукционния период и оптималното време за вулканизация. Плътността на вулканизационната мрежа е по-ниска, като се достига максимум 70-80% спрямо тази при използване на цинков оксид, което е причината и за по-ниските физикомеханични показатели. С увеличаване на количеството на резината изследваните показатели се подобряват и разликата спрямо цинковия оксид намалява.

- Химичната природа на ускорителя влияе върху ефективността на цинковия резинат като активатор на вулканизационния процес. Наблюдаваните ефекти са много по-силно изразени при вулканизатите, съдържащи като ускорител меркаптобензотиазол в сравнение с тези, съдържащи тетраметилтиурамдисулфид и N-циклохексил-2-бензотиазолил сулфенамид.

- Формирането на по-рядка вулканизационна мрежа вероятно се дължи не само на значително по-ниското съдържание на цинк в цинковия резинат спрямо цинковия оксид (7,5% срещу 80%), но и на специфичен механизъм на действие на цинковия резинат (изопреноид) в сродна по химична природа еластомерна матрица (полиизопрен).

- При подходящ избор на ускорител и количество на цинковия резинат около 10 мас.ч. на 100 мас. ч. каучук би могло да се проведе вулканизация само с цинков резинат като се получат приемливи показатели на вулканизатите.

3. При напълнени със сажди каучукови смеси и вулканизати се потвърждават изводите, направени за ненапълнени вулканизати, но ефектите от липсата на цинков оксид са по-слабо изразени, т.е. показателите са много по-близки до тези на контролната проба с цинков оксид. Прави впечатление значително по-късото оптимално време на вулканизация при липсата на цинков оксид. Присъствието на цинков оксид води до значително понижаване

на скоростта на вулканизация, което е в съответствие с теорията на Sorap за образуване на хелатен комплекс между цинковия оксид, ускорителя и прикачената към него молекула на сярата, което води до понижаване на скоростта на вулканизация, но се образува вулканизационна мрежа с по-ниска полисулфидност на връзките, респ. по-термостабилна вулканизационна мрежа.

4. При напълнените със силициев диоксид смеси, съдържащи бифункционален органосилан, направеното сравнително изследване на влиянието на цинков стеарат, цинков резинат и търговския продукт „Пластикол” (комбинация от ненаситени и наситени висши мастни киселини) самостоятелно или в комбинация с цинков оксид показва:

- Присъствието на 5 мас. ч. цинков резинат води до значително намаляване на вискозитета по Муни на изследваните каучукови смеси; в присъствие на цинков оксид пластифициращото действие на цинковите соли и в частност на цинковия резинат е по-силно изразено, отколкото при самостоятелната му употреба.

- Комбинацията от цинков оксид и цинков резинат има силно изразено антиреверсионно действие. Причина за това вероятно е образуването на координационен комплекс между цинковия оксид, цинковия резинат, ускорителя и сярата, което води до забавяне началото на вулканизацията и до образуване на по-стабилна вулканизационна структура.

- Отсъствието на реверсия води до запазване на физикомеханичните показатели на вулканизатите, независимо от продължителността на вулканизация.

- Вулканизатите, несъдържащи цинков оксид стареят значително повече от вулканизатите, съдържащи цинкови соли, които са по-устойчиви на стареене; най-малко стареят вулканизатите, съдържащи цинков оксид и цинкови соли, вероятно се образува комплекс между тях, който действа термостабилизиращо.

- Вулканизатите, съдържащи комбинацията от цинков оксид и цинкова сол са значително по-устойчиви на изтриване от вулканизатите несъдържащи цинков оксид или тези, съдържащи само цинков оксид в отсъствие на цинкови соли.

- Вулканизатите, съдържащи цинков резинат или комбинация от цинков оксид и цинков резинат имат по-добри динамични свойства от съответните контролни вулканизати.

- В динамичния модул E' и тангенсът от ъгъла на механичните загуби на вулканизатите, съдържащи цинков резинат не се наблюдават съществени разлики спрямо тези, съдържащи други цинкови соли.

5. Комбинациите „терпеноид-политерпен, т.е. резинат-естествен каучук“ и „цинков оксид-цинков резинат“ използвани в напълнени със силициев диоксид смеси на базата на естествен каучук откриват възможности за преодоляване на редица проблеми, свързани с преработването и използването на този еластомер. Смятаме, че при използване на цинков резинат, съдържанието на стеаринова киселина и цинков оксид в каучуковите смеси може да бъде понижено, в отделни случаи дори елиминирано.

ПРИНОСИ

1. За първи път е изследвано влиянието на цинковия резинат върху вулканизационните и физикомеханичните характеристики на композити на база ненапълнен естествен каучук в присъствие на коренно различни по химична природа ускорители – тиурами, тиазоли, сулфенамиди, както и върху свойствата на напълнени със сажди и силициев диоксид композити. В последния случай е изучено влиянието на резината и върху реологичните и динамични свойства.

2. Установен е антиреверсионен ефект на комбинацията цинков оксид – цинков резинат.

3. Установено е, че системата цинков резинат – естествен каучук (терпеноид - политерпен) дава възможности за подобряване на технологичната съвместимост в резултат от химичното сродство между тях.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА:

1. N. Todorova, Il. Radulov, N. Dishovsky, Evaluating the effect of zinc resinate upon the properties of natural rubber vulcanizates, JCTM, 47, 5 (2012) 505-512.
2. N. Todorova, M. Mihaylov, I. Damyanin, N. Dishovsky, Zinc resins influence on the properties of silica filled composites based on natural rubber, JCTM, 49, 3 (2014) 213-219.
3. N. Todorova, Il. Radulov, N. Dishovsky, Is zinc oxide indispensable as an activator of vulcanization, Third Scientific and Practical Conference with International Participation, Bulgarian Rubber Industry Association, November 2-4, 2012, Central Hotel Forum, Sofia, Bulgaria, Book of abstracts, Д-15, 87-88.
4. N. Todorova, Il. Radulov, N. Dishovsky, New aspects of natural rubber sulphur vulcanization activation , X Scientific poster session of UCTM, May 17, Sofia, Book of abstracts, 2013, I-17.