

Vulkanizacija zmesi na osnovi kavčuka EPDM za pripravo hidroizolacijskih membran

Vulcanization of EPDM Rubber-Based Compound for Preparation of Hydroinsulating Membranes

I. Kok¹, T. Marinović, J. Bohinc, Razvojno tehnološki inštitut, Sava Kranj

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

Montaža vulkanizirane elastomerne membrane je zahtevna in se poenostavi z uporabo membrane, ki vulkanizira že vgrajena. Z uporabo ustrezne kombinacije sekundarnih pospeševal tiourea v zmesi na osnovi kavčuka EPDM smo razvili samovulkanizirano strešno membrano. Potek vulkanizacije smo spremljali vulkametrično in z viskozimetrijo po Mooneyu. Hitrost samovulkanizacije smo spremljali z merjenjem časovnih sprememb fizikalnih lastnosti med vulkanizacijo na strehi.

Ključne besede: etilen-propilen-dienski kavčuk, kinetika vulkanizacije, strešna membrana, pospeševala tiourea

Installation of vulcanized elastomeric membrane is a demanding task which may be simplified using such, which vulcanizes while already has been built in the roof. Applying a combination of secondary thiourea accelerators in a EPDM-based rubber compound, a selfvulcanizing roof membrane has been developed. The vulcanization course was followed vulcametrically and by Mooney viscometry. The rate of selfvulcanization was followed by measurement of depend of physical properties on the vulcanization time during vulcanization on the roof.

Key words: ethylene-propylene-diene rubber, roof membrane, thiourea accelerator, vulcanization kinetics

1 Uvod

Membrane na osnovi etilen-propilen-dienskega kavčuka (EPDM) so med najbolj razširjenimi elastomernimi membranami za hidroizolacijo ravnih streh. Montaža vulkanizirane elastomerne membrane je zahtevna in se poenostavi z uporabo membrane, ki vulkanizira šele po vgradnji na streho.

Vulkanizacija kavčukov navadno poteka pri povišani temperaturi, in sicer se pri vulkanizaciji z žveplom temperatura giblje v območju 130°C - 190°C. Z dodatkom pospeševal skrajšamo čas vulkanizacije pri izbrani temperaturi. V prisotnosti ultrahitrih pospeševal lahko steče vulkanizacija že pri sobni temperaturi. To je samovulkanizacija. Kavčuki EPDM potrebujejo ob normalni količini žvepla, zaradi svoje relativno nizke nenasičenosti za učinkovito vulkanizacijo, večjo količino pospeševal. S kombinacijo pospeševal merkaptov, tiuramov in ditiokarbamatov dosežemo sinergijske učinke, ki ne zadoščajo za popolno vulkanizacijo kavčuka EPDM, zato se kot dodatna pospeševala največ uporabljajo tiouree: etilentiourea (ETU) in difeniltiourea (DPTU). Z dodatkom pospeševal tiourea poteka zamreževanje EPDM-a hitro, začetki zamreževanja so kratki in stopnja zamreženja je visoka.

V članku je opisana priprava samovulkanizirane zmesi na osnovi kavčuka EPDM in ustrezne kombinacije dveh vrst pospeševal ter študij kinetike zamreževanja. Potek vulkanizacije smo spremljali vulkametrično in z viskozimetrijo po Mooneyu.

Kavčukovo zmes smo vulkanizirali v sušilniku pri 50°C in na strehi. Hitrost samovulkanizacije smo spremljali z merjenjem časovnih sprememb fizikalnih lastnosti.

2 Eksperimentalni del

Za pripravo zmesi za samovulkanizirane strešne membrane smo dodali osnovnemu vulkanizacijskemu sistemu sekundarni pospeševali ETU in DPTU, s katerima smo želeli pospešiti in optimizirati hitrost vulkanizacije.

Pripravili smo deset preizkusnih zmesi z različnimi kombinacijami pospeševal ETU in DPTU (zmesi 2-11), kar nam prikazuje **tabela 1**. Vse preizkusne zmesi vsebujejo poleg vulkanizacijskega sistema še kavčuk EPDM, ZnO, stearinsko kislino, saje, mehčala, antioksidante in dispergatorje.

Tabela 1: Testne zmesi z različno vsebnostjo pospeševal ETU in DPTU

Table 1: Test compounds with different part of accelerators ETU and DPTU

	Oznaka zmesi / (phr)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
žveplo	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MBT	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TMTD	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
ZDBC	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ETU	-	1	2	-	-	1	1	2	2	2	2
DPTU	-	-	-	1	2	1	2	1	2	0,25	0,5

Vse zmesi smo mešali v dveh stopnjah. V prvi smo v zaprtem laboratorijskem mešalniku Banbury zmešali zmes vseh komponent brez dodanega vulkanizacijskega

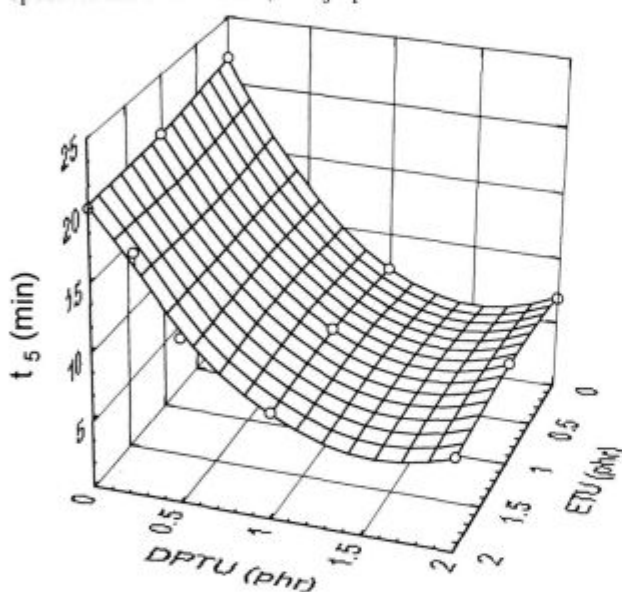
¹ Iztek KOK, dipl.inž.kem.tehn.
Razvojno tehnološki inštitut, Sava Kranj
Škofjeloška c. 6, 4000 Kranj, Slovenija

sistema. V drugi smo ohlajeni zmesi na laboratorijskem dvovaljničniku Berstorff domešali vulkanizacijski sistem (žveplo in pospeševala).

Potek vulkanizacije smo spremljali vulkometrično (Monsanto Rheometer 100S - ASTM D 2084-79) in z viskozimetrijo po Mooneyu -Monsanto MV 2000 E, z velikim rotorjem (ASTM D 1646), s katero smo spremljali tudi varnost predelave zmesi. Lastnosti surovih zmesi, njihove spremembe med zamreževanjem in lastnosti vulkanizatov smo opredelili z merjenjem gostote (ASTM D 1817), nateznih lastnosti (ASTM D 412), in Youngovega modula elastičnosti na dinamometru Instron 1161 ter trdoto po metodi ASTM D 2240.

3 Rezultati

Začetek zamreževanja t_5 , merjen z viskozimetrom po Mooneyu pri 100°C, se spreminja s količino dodanih pospeševal ETU in DPTU, kar je prikazano na **sliki 1**.



Slika 1: Vpliv količine pospeševal (ETU, DPTU) na začetek zamreževanja t_5 pri 100°C

Figure 1: The influence of the part of accelerators on the beginning of crosslinking t_5 at 100°C

Osnovna testna zmes 1, ki ne vsebuje pospeševal tiourea, ima najdaljši začetek zamreževanja. Dodatek ETU osnovni zmesi le nekoliko skrajša t_5 , medtem ko z dodatkom DPTU osnovni zmesi skrajšamo t_5 za približno trikrat. Obe pospeševali pospešita razpad TMTD (tetrametiluramdisulfid), vendar je DPTU zaradi prisotnosti fenilne skupine v molekuli bolj kisel od ETU in se proton v DPTU zaradi resonančne stabilizacije lažje odcepi z dušikovega atoma. DPTU hitreje reagira s TMTD in tako pospeši njegov razpad ter nastanek tiuramskih polisulfidov, ki nato delujejo kot aktivna zamreževalna sredstva^{1,2}. Iz **slike 1** je razvidno, da le majhne količine DPTU močno vplivajo na padec t_5 . Do 1 del na sto delov kavčuka (phr) DPTU v zmesi krivulja strmo pada, z nadaljnjim večanjem količine DPTU se padanje t_5 umiri.

Ker je vsebnost TMTD v zmesi 0,7 phr, že večina TMTD razpade v prisotnosti 1 phr DPTU in večje količine DPTU nimajo bistvenega vpliva na skrajšanje t_5 .

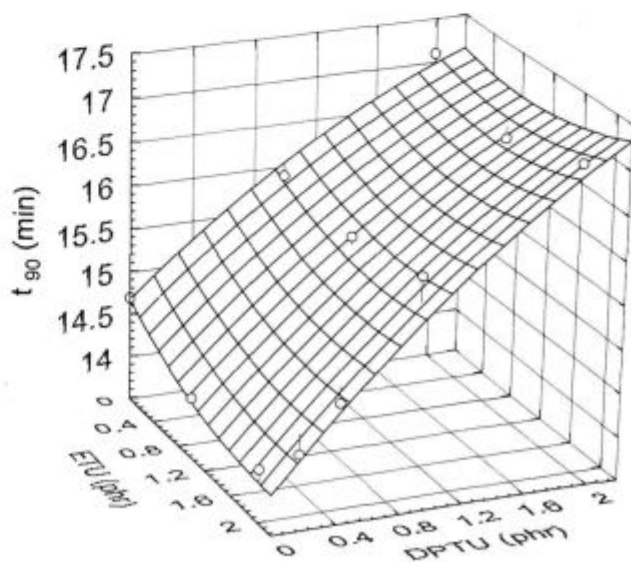
Vpliv vrste in koncentracije pospeševal tiourea na celoten potek zamreževanja smo spremljali z vulkanizacijskimi krivuljami.

Osnovni zmesi z dodatkom ETU nekoliko skrajšamo začetek zamreževanja in povečamo njegovo hitrost. DPTU močno skrajša začetek zamreževanja, ker hitreje reagira s TMTD. Zamreževanje nato poteka počasi, ker nezreagirani DPTU deluje kot stabilizator kavčukovih radikalov. V zmesih, ki vsebujejo ETU, že majhne količine DPTU močno skrajšajo začetek zamreževanja. Hitrost reakcije se zmanjša zaradi stabilizacijskega učinka neporabljenega DPTU na kavčukove radikale.

Začetek zamreževanja t_{52} , ki ga odčitamo iz vulkanizacijske krivulje, se spreminja s koncentracijo pospeševal ETU in DPTU. Čeprav so razlike v začetkih t_{52} manjše kot pri t_5 , se kaže enak vpliv ETU in DPTU na potek zamreževanja. Obe pospeševali skrajšata začetek, vendar je DPTU pri tem bolj učinkovit. Pri merjenju z vulkometrom je vpliv pospeševal na začetek zamreževanja slabše zaznan kot pri viskozimetru po Mooneyu. Ker so temperature merjenja pri uporabi vulkametra višje, so zato časi vulkanizacije ustrezno krajši.

Čas, potreben za optimalno zamreženje, t_{90} , mora biti čim krajši, da zmes čim hitreje doseže uporabne lastnosti. Z večanjem koncentracije ETU t_{90} pojema in je najkrajši za zmes z 2 phr ETU (zmes 3), kar je prikazano na **sliki 2**.

Prisotnost DPTU v zmesi neugodno vpliva na hitrost zamreževanja, ki v zmesih z DPTU poteka počasneje kot



Slika 2: Vpliv količine pospeševal (ETU, DPTU) na optimalni čas zamreženj t_{90}

Figure 2: The influence of part of accelerators (ETU, DPTU) on the optimal crosslinking time t_{90}

v osnovni zmesi 1. DPTU zavira potek zamreževanja, ker stabilizira kavčukove radikale.

Samovulkanizirana kavčukova zmes mora imeti ustrezno hiter začetek zamreževanja. Če je začetek prehiter, vulkanizacija steče že pri predelavi ali med skladiščenjem. Po drugi strani je pri samovulkanizaciji zaželeno, da zmes ni predolgo surova. Iskali smo zmes z ustrezno varnostjo predelave, ki bi po vgraditvi na streho začela hitro vulkanizirati. Na podlagi izkušenj iz prakse naj bi bil optimalni t_5 zmesi okrog 12 minut pri 100°C. Postavljenim zahtevam je najbolj ustrezala zmes 11, ki vsebuje 2 phr ETU in 0,5 phr DPTU. Velika količina ETU zagotavlja hiter potek zamreževanja, medtem ko dodatek DPTU skrajša začetek t_5 na optimalno vrednost.

Pri vulkanizaciji poteka več vzporednih in zaporednih reakcij. Povprečni potek zamreževanja najlažje spremljamo preko stopnje zamreženja³ z vulkametričnimi krivuljami. S stopnjami zamreženja, dobljenimi iz teh krivulj, smo izračunali aktivacijsko energijo povprečne reakcije zamreževanja za zmes 11⁴.

Na podlagi dobljenih aktivacijskih energij smo izračunali čase, ki so potrebni za doseg 90% stopnje zamreženja pri različnih temperaturah za reakcijo prvega reda (tabela 2).

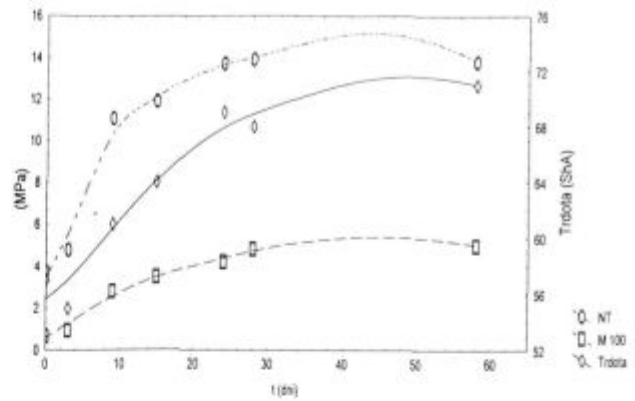
Tabela 2: Vulkanizacijski čas za 90% zamreženje v odvisnosti od temperature. Red reakcije je bil 1

Table 2: The time of vulcanization for 90% of crosslinking in dependence on temperature. Reaction order was 1

Oznaka zmesi	11
t (min) (150°C)	9,7
t (dni) (50°C)	1,2
t (dni) (20°C)	11,6

Rezultate, dobljene z izračuni iz vulkametričnih krivulj, smo preverili še v praksi z vulkanizacijo vzorcev plošč v sušilniku in na strehi. Spremljali smo spremembo fizikalnih lastnosti, predvsem natezne trdnosti, raztezka ob pretgu in trdote. Na **sliki 3** so prikazane te spremembe med vulkanizacijo na strehi.

Zmes v zadovoljivem času doseže fizikalne lastnosti, ki se zahtevajo za hidroizolacijsko membrano. Tako



Slika 3: Spreminjanje natezne trdnosti M 100 in trdote med vulkanizacijo na strehi

Figure 3: The following of the tensile strength, M 100 and hardness during vulcanization in the roof

natezna trdnost kot trdota že po 14 dneh dosežeta 90% končne vrednosti, kar je dovolj, da tako zmes uporabimo za namen, ki smo ga predvideli.

4 Sklep

V članku je prikazan vpliv različnih kombinacij pospeševal tiourea na zmes za samovulkanizirane strešne membrane. Optimalna kombinacija zmesi je bila preizkušena tudi z vulkanizacijo na strehi, kjer smo ugotovili, da zmes dovolj hitro zamrežuje in da se rezultati časov zamreževanja, dobljenih iz vulkametričnih krivulj, zadovoljivo ujemajo s tistimi, ki smo jih dobili med vulkanizacijo na strehi.

Pripravljena zmes je torej primerna za pripravo samovulkanizirane hidroizolacijske membrane.

5 Literatura

¹ W. Hofmann: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 40, 1987, 308

² W. Hofmann: *Gummi Asbest Kunstst.*, 39, 1986, 422

³ J. A. Brydson: *Rubber Chemistry*, Applied Science Publishers, London, 1978, Chap. 10

⁴ B. Jurkowski, J. Kubis: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 38, 1985, 515