

УДК 678.065

В. В. Русецкий, кандидат технических наук, технический директор (ОАО «Беларусьрезинотехника»); **Е. И. Щербина**, доктор технических наук, профессор (БГТУ); **Р. М. Долинская**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **Т. Д. Свидерская**, младший научный сотрудник (БГТУ); **Д. В. Русецкий**, кандидат технических наук, заместитель технического директора, главный технолог (ОАО «Беларусьрезинотехника»)

РАЗРАБОТКА И ОСВОЕНИЕ НОВЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ПАТРУБКОВ

В работе проводились исследования, связанные с разработкой рецептур эластомерных материалов на основе каучуков специального назначения для изготовления шприцованных резинотехнических изделий. Показано, что повышение эффективности используемой серной вулканизирующей системы при всех температурах вулканизации приводит к снижению напряжения при удлинении 100 и 300% и твердости. При этом относительное удлинение при разрыве и остаточное удлинение возрастают, что согласуется с изменением плотности сетки поперечных связей. По результатам проведенных исследований разработана композиция для создания шприцованных резинотехнических изделий, обладающая, по сравнению с другими, наилучшим комплексом физико-механических свойств, а именно условной прочностью при растяжении, твердостью по Шор А, изменением относительного удлинения после старения в воздухе.

The researches connected with working out of compoundings elastomeric of materials on the basis of rubbers of a special purpose for manufacturing extruded mechanical rubber goods of products were conducted in work. It is shown that increase of efficiency by a used chamois vulcanization systems at all temperatures of vulcanization leads to a voltage reduction at lengthening of 100 and 300%, hardness. Thus relative lengthening at rupture and residual lengthening increase that will be co-ordinated with change of density of a grid of cross-section communications. By results of the spent researches the composition is developed for creation extruded mechanical rubber goods of products the products, possessing, in comparison with others, the best complex of physicomachanical properties, namely conditional durability at a stretching, hardness on Shor, change of relative lengthening after ageing in air.

Введение. Специфика промышленности резинотехнических изделий (РТИ) определяется разнообразием техники, где используются резинотехнические детали, и специфическими условиями эксплуатации (физические и энергетические воздействия, широкий диапазон температур, агрессивные среды и т. д.). Освоение прогрессивных технологий изготовления РТИ позволит выпускать детали высокого качества, которые смогут длительно работать в жестких условиях эксплуатации при высоких температурах, давлении, динамических и статических нагрузках. В последние годы ведутся интенсивные разработки с целью замены традиционных каучуков в резинах, предназначенных для эксплуатации в условиях экстремальных нагрузок, на новые типы каучуков специального назначения.

В связи с этим разработка эластомерных композиционных материалов резинотехнического назначения на основе каучуков специального назначения, а также технологии их переработки в изделия является актуальной.

Основная часть. В работе проведены исследования по созданию композиции на основе эластомеров для изготовления шприцованных резинотехнических изделий. Для сшивания выбранной марки этилен-пропиленового каучука использовали серную вулканизирующую систему. Серная

вулканизирующая система бывает полуживотной, обычной и эффективной. Эффективными считаются вулканизирующие системы, содержащие минимальное количество серы, так как при их использовании возрастает эффективность расхода серы на образование поперечных связей. При использовании полуживотных и эффективных систем образование сульфурлирующих комплексов происходит в результате быстрых реакций присоединения элементарной серы к первичным активным комплексам оксида цинка, стеариновой кислоты и ускорителя и сопровождается затем обменом продуктов этой реакции с находящимися в избытке первичными комплексами. Таким образом, сера, введенная в относительно небольшом количестве, с самого начала процесса превращается в активные малосульфидные сульфурлирующие комплексы. Увеличение эффективности серных вулканизирующих систем приводит к снижению сульфидности поперечных связей, образующихся при серной вулканизации, что должно сказаться на стабильности образующейся сетки. При переходе от обычной серной вулканизирующей системы к полуживотной наблюдается незначительное увеличение степени поперечного сшивания, что, вероятно, связано с увеличением количества ускорителей при уменьшении содержания свободной серы в

вулканизирующей системе. Дальнейшее увеличение эффективности вулканизирующей системы в сочетании с небольшой неопределенностью каучука приводит к уменьшению вероятности образования поперечной связи между двумя макромолекулами, и, как следствие, к снижению степени поперечного сшивания вулканизатов.

При изучении серной вулканизации нами использовались различные по эффективности серные вулканизирующие системы, в состав которых входила сера в качестве агента вулканизации, ускорительная группа – N,N¹-дитиодиморфолин, каптакс. Выбор указанных ускорителей обусловлен их взаимной активацией для резин на основе всех типов каучуков: тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д) и 2-меркаптобензтиазол (каптакс) обеспечивают высокую скорость процесса вулканизации в основном периоде, а N,N¹-дитиодиморфолин вводится для предотвращения преждевременной вулканизации смесей. При использовании серной сшивающей системы в резиновую смесь добавляли активатор вулканизации – оксид цинка (ZnO). Дозировка ZnO была выбрана в соответствии со стандартным рецептом резиновых смесей на основе СКЭПТ. Введение ZnO при серной вулканизации способствует увеличению концентрации поперечных связей и уменьшению сульфидности образующихся связей [1]. При выборе типа технического углерода учитывали кислотность поверхности наполнителя. Поэтому в качестве наполнителя был выбран печной технический углерод марок П-324 (ак-

тивный), П-514, П-234 (полуактивные) и П-803 (малоактивный), значения рН водной суспензии которых составляет 7–9 [2].

Изготовление эластомерных композиций проводили на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160. Вулканизацию образцов резиновых смесей осуществляли в гидравлическом прессе в пресс-формах в течение времени, соответствующего оптимуму вулканизации. Физико-механические показатели композиций определяли по методикам соответствующих ГОСТ: условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, относительная остаточная деформация после разрыва (ГОСТ 270-75), твердость по Шор А (ГОСТ 263-75), температурный предел хрупкости (ГОСТ 7912-74). В табл. 1 приведены рецепты и физико-механические показатели резиновых смесей и вулканизатов. Анализ полученных результатов показал, что изменение содержания компонентов в составе вулканизирующей группы влияет на физико-механические показатели разработанной композиции. Оптимальное сочетание физико-механических свойств обнаружено у образца № 3. При изменении температуры вулканизации от 140 до 180°C (табл. 2) наблюдается уменьшение степени сшивания. Возможно, это связано с тем, что наряду с реакциями сшивания при вулканизации протекают и реакции деструкции: распад молекулярных цепей эластомера, распад или перегруппировка полисульфидных связей с образованием циклических структур.

Таблица 1

Рецептура и физико-механические свойства эластомерных композиций

Наименование показателей	Образцы				
	1	2	3	4	5
Каучук синтетический этилен-пропиленовый СКЭПТ-50	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Сера техническая	1,4	1,5	1,6	1,8	2,0
Тиурам Д	2,5	2,0	1,7	1,5	1,4
Дитиодиморфолин	1,7	1,5	1,1	0,9	0,7
Каптакс	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9
Белила цинковые	4,0	3,5	3,0	2,8	2,5
Парафин	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Битум нефтяной	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Масло-мягчитель ПН-6ш	33,0	33,0	33,0	33,0	33,0
Кислота стеариновая	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Углерод технический П803	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0
Углерод технический П234	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Сантогард РVI	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Физико-механические показатели					
<i>Режим вулканизации, температура (160 ± 3)°C, время 10 мин</i>					
Кольцевой модуль	11,2	10,4	8,2	9,6	10,2
Плотность, кг/м ³	1230	1240	1250	1255	1240
Пластичность, усл. ед.	0,30	0,42	0,45	0,5	0,52
<i>Режим вулканизации, температура (151 ± 1)°C, время 40 мин</i>					
Условная прочность при растяжении, МПа	6,0	6,5	7,5	7,0	6,8
Относительное удлинение при разрыве, %	280	240	200	190	180
Твердость по Шор А, усл. ед.	60	65	70	65	60
Изменение относительного удлинения после старения в воздухе, %	-50	-48	-45	-48	-50

Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что с увеличением температуры вулканизации от 140 до 180°C скорость сшивания для всех систем возрастает в 2–5 раз, а скорость деструкции при этом – в 30–50 раз, что подтверждает предположение о возрастающей роли реакций деструкции в процессе образования сетки вулканизата с ростом температуры.

Различие между скоростями сшивания и деструкции в процессе вулканизации сказывается на структуре вулканизационной сетки и, как следствие, на физико-механических показате-

лях вулканизатов, зависящих от степени поперечного сшивания (табл. 3–5).

Изменение физико-механических показателей вулканизатов от температуры вулканизации подтверждает предположение о возрастающей роли процессов деструкции при увеличении температуры вулканизации. Снижение напряжения при удлинении 100 и 300%, увеличение относительного удлинения при разрыве, сопротивления раздиру, остаточного удлинения свидетельствует о более редкой сетке вулканизатов, полученных при температуре 180°C.

Таблица 2

Кинетические параметры процессов сшивания и деструкции при серной вулканизации резин

Наименование показателей	Шифр резиновой смеси при температуре вулканизации														
	(140 ± 2)°C					(160 ± 2)°C					(180 ± 2)°C				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Энергия активации сшивания, кДж/моль	66,1	58,1	49,8	36,4	22,7	66,1	58,1	49,8	36,4	22,7	66,1	58,1	49,8	36,4	22,7
Константа скорости сшивания $K_1 \cdot 10^1$, мин ⁻¹	0,84	0,85	0,88	0,97	1,1	1,37	1,32	1,29	1,28	1,27	4,71	3,92	3,22	2,59	1,98
Энергия активации деструкции, кДж/моль	135,5	145,3	157,2	154,6	151,9	135,5	145,3	157,2	154,6	151,9	135,5	145,3	157,2	154,6	151,9
Константа скорости деструкции $K_2 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	0,58	0,47	0,39	0,43	0,49	3,57	3,38	3,23	3,49	3,81	18,83	20,22	22,22	23,41	24,55

Таблица 3

Зависимость физико-механических свойств от эффективности серной вулканизирующей группы при температуре вулканизации 140°C

Наименование показателей	Шифр резиновой смеси				
	1	2	3	4	5
Напряжение при удлинении 100%, МПа	5,1	5,0	4,8	4,2	3,4
Напряжение при удлинении 300%, МПа	16,8	16,9	17,1	14,3	11,7
Условная прочность при растяжении, МПа	20,1	19,1	17,7	18,4	19,7
Относительное удлинение при разрыве, %	360	350	330	410	470
Остаточное удлинение, %	8	8	8	10	12
Твердость по Шор А, усл. ед.	70	70	70	70	67
Сопротивление раздиру, кН/м	44	43	40	48	54
Эластичность по отскоку, %	27	27	26	28	27

Таблица 4

Зависимость физико-механических свойств от эффективности серной вулканизирующей группы при температуре вулканизации 160°C

Наименование показателей	Шифр резиновой смеси				
	1	2	3	4	5
Напряжение при удлинении 100%, МПа	3,4	3,4	3,3	2,7	2,5
Напряжение при удлинении 300%, МПа	14,2	14,0	13,4	11,2	7,4
Условная прочность при растяжении, МПа	23,5	24,2	26,4	22,1	20,9
Относительное удлинение при разрыве, %	420	440	450	470	490
Остаточное удлинение, %	12	12	12	12	16
Твердость по Шор А, усл. ед.	69	70	69	70	67
Сопротивление раздиру, кН/м	46	46	44	47	51
Эластичность по отскоку, %	30	30	28	27	29

Таблица 5

**Зависимость физико-механических свойств
от эффективности серной вулканизирующей группы при температуре вулканизации 180°C**

Наименование показателей	Шифр резиновой смеси				
	1	2	3	4	5
Напряжение при удлинении 100%, МПа	3,5	3,2	2,9	2,7	2,2
Напряжение при удлинении 300%, МПа	12,7	12,1	11,5	8,4	6,3
Условная прочность при растяжении, МПа	24,8	23,9	23,3	22,5	21,6
Относительное удлинение при разрыве, %	530	580	600	600	620
Остаточное удлинение, %	20	22	24	24	24
Твердость по Шор А, усл. ед.	69	70	67	68	65
Сопrotивление раздиру, кН/м	66	62	63	61	57
Эластичность по отскоку, %	28	29	29	30	32

Более высокое значение сопротивления раздиру у вулканизаторов с обычной вулканизирующей системой при температуре вулканизации 180°C, возможно, объясняется сочетанием невысокой степени сшивания и легко перестраивающихся полисульфидных связей. При этом следует отметить, что при температуре вулканизации 180°C, несмотря на высокую степень реакций деструкции, поперечные связи равномерно распределены в объеме эластомерной матрицы, на что указывают высокие значения сопротивления раздиру и условной прочности.

Повышение эффективности используемой серной вулканизирующей системы при всех температурах вулканизации приводит к снижению напряжения при удлинении 100 и 300% и твердости. При этом относительное удлинение при разрыве и остаточное удлинение возрастают, что согласуется с изменением плотности сетки поперечных связей.

Заключение. Таким образом, по результатам проведенных исследований разработана композиция для создания шприцованных резинотехнических изделий, обладающая, по сравнению с другими, наилучшим комплексом физико-механических свойств, а именно условной прочностью при растяжении, твердостью по Шор А, изменением относительного удлинения после старения в воздухе.

Литература

1. Гончарова, Л. Т. Влияние вулканизирующих систем на устойчивость резин к температурам вулканизации / Л. Т. Гончарова, А. Г. Шварц. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1972. – 59 с.
2. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шервердяев. – М.: Эксим, 2000. – 288 с.

Поступила 25.02.2011