

УДК 678.049

Р. М. Долинская¹, Н. Р. Прокопчук¹, Ю. В. Коровина²
¹Белорусский государственный технологический университет
²ОАО «Беларусьрезинотехника»

МОДИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Изучено влияние технического углерода П803 различных производителей на комплекс свойств резин, предназначенных для изготовления формовых резинотехнических изделий. Подобраны объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны резиновые смеси на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД, а также резиновые смеси на основе натурального каучука.

Установлено, что использование технического углерода П803 различных производителей по-разному влияет на показатель вязкости, на стойкость к старению при статической деформации сжатия, на кинетику вулканизации резиновых смесей, в ходе которой было определено, что самый широкий индукционный период имеют резиновые смеси с использованием технического углерода П803 производителя ОАО «Туймазытехуглерод», а также резиновые смеси с его добавлением имеют низкую скорость вулканизации из-за низкого показателя рН водной суспензии.

В результате проведенных исследований показано, что для технического углерода производителя ОАО «Ивановский техуглерод и резина», имеющего высокое значение рН водной суспензии, скорость вулканизации резиновой смеси достаточно высокая, а также увеличение рН повышает активность технического углерода уже на стадии смешения и вызывает преждевременную вулканизацию резиновых смесей.

Полученные результаты позволили предложить резиновую смесь на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД с добавлением технического углерода П803 производителя ОАО «Туймазытехуглерод» для изготовления виброизоляторов, которые можно изготавливать на ОАО «Беларусьрезинотехника» без изменения технологической схемы производства формовых резинотехнических изделий.

Ключевые слова: технический углерод, каучук, резиновая смесь, физико-механические показатели.

R. M. Dolinskaya¹, N. R. Prokopchuk¹, Yu. V. Korovina²
¹Belarusian State Technological University
²OAO "Belarus' rezinotekhnika"

MODIFICATION OF SYNTHETIC RUBBER TO IMPROVE THE ELASTIC AND STRENGTH PROPERTIES OF THE ELASTOMERIC COMPOSITION

The effect of carbon black P 803 different manufacturers on the complex properties of rubber for the manufacture of molded rubber products. Pick up objects and methods. As objects of study chosen rubber mixture based on a combination of rubber SKI-3 and SKD, and rubber compounds based on natural rubber. Found that the use of carbon black P 803 from different manufacturers have different affects on the viscosity index, resistance to aging under static compressive strain on the kinetics of vulcanization of rubber mixtures in which it was determined that the most extensive period of induction are rubber compounds using carbon black products P 803 OAO "Tuymazytekhuglerod" and rubber mixture with its addition have low curing rate due to a low pH aqueous suspensions. The studies show that the carbon black producer OAO "Ivanovskiy tekhuglerod i rezina" having a high pH value of an aqueous suspension, the rate of vulcanization of the rubber composition is quite high, as well as an increase in pH increases the activity of the carbon black at the time of mixing and causes premature vulcanization of rubber mixtures. The results obtained allowed to propose a rubber composition based on a combination of rubber SKI-3 and SKD with the addition of carbon black P 803 producer of OAO "Tuymazytekhuglerod" for the production of shock absorbers, which can be manufactured by OAO "Belarus' rezinotekhnika" without changing the production scheme of molded rubber products.

Key words: carbon black, rubber, rubber compound, physical and mechanical properties.

Введение. Развитие науки и техники привело к тому, что благодаря уникальному комплексу свойств резинотехнические изделия

(РТИ) стали во многих случаях незаменимыми материалами [1]. Резиновые технические изделия классифицируют по эксплуатационному

назначению, условиям применения (температура, окружающая среда, давление и др.), конструкции (резиновые, резинометаллические, резинотканевые, монолитные, полые, губчатые), технологии изготовления и т. д.

В зарубежной промышленности РТИ разрабатываются и внедряются в прогрессивные технологические процессы и оборудование, осваиваются новые материалы, позволяющие повысить долговечность изделий. Новые технологические процессы, разработанные и используемые в промышленности РТИ, направлены на интенсификацию производства, сокращение материальных затрат, сокращение энергетических затрат, повышение качества продукции. Применение активных соединений в качестве ингредиентов эластомерных композиций позволяет эффективно регулировать характеристики резиновых смесей и вулканизатов на их основе, что ведет к повышению качества разнообразных резиновых изделий. Большое влияние на свойства резиновой смеси и готового изделия оказывают наполнители, поэтому правильный подбор наполнителя, с нужными характеристиками является актуальным.

Основная часть. Целью данного исследования является разработка рецептуры резиновых смесей для изготовления на их основе формовых резинотехнических изделий, работоспособных при температуре окружающего воздуха от -60°C до 55°C . В табл. 1 представлен рецепт резиновой смеси на основе комбинации изопренового и бутадиенового каучуков.

Таблица 1

Рецептура резиновой смеси на основе комбинации изопренового и бутадиенового каучуков

| Наименование ингредиентов и показателей | Дозировка, мас. ч. |
|-----------------------------------------|--------------------|
| СКИ-3 | 75,0 |
| СКД | 25,0 |
| Сера техническая | 3,0 |
| Сульфенамид Ц | 0,8 |
| Белила цинковые | 20,0 |
| Диафен ФП | 2,0 |
| Воск защитный ЗВ-П | 1,0 |
| Углерод технический П803 | 60,0 |
| Углерод технический П234 | 20,0 |
| Кислота стеариновая | 2,0 |
| <i>Итого</i> | 208,8 |

В табл. 2 представлен рецепт резиновой смеси на основе натурального каучука.

Изопреновый каучук близок по свойствам с НК, но имеет более низкую когезионную прочность и клейкость резиновых смесей на их ос-

нове. В то же время имеет более высокую текучесть, что облегчает их переработку формованием и литьем под давлением [2].

Таблица 2

Рецептура резиновой смеси на основе натурального каучука (НК)

| Наименование ингредиентов и показателей | Дозировка, мас. ч. и значение показателей |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------|
| Каучук натуральный | 100,0 |
| Сера техническая | 2,0 |
| Сульфенамид Ц | 0,8 |
| Белила цинковые | 5,0 |
| Диафен ФП | 2,0 |
| Воск защитный ЗВ-П | 1,0 |
| Углерод технический П803 | 30,0 |
| Битум | 3,0 |
| Кислота стеариновая | 1,0 |
| <i>Итого</i> | 144,8 |

Бутадиеновый каучук стереорегулярный, обладает высокой морозостойкостью, сопротивлением истиранию. Резиновые смеси на его основе плохо перерабатываются экструзией и каландрованием. Для улучшения этих свойств добавляют НК и изопреновый каучук [2]. Комбинация каучуков СКИ-3 и СКД в соотношении 75:25 позволяет получить резины с более высоким комплексом свойств: износостойкостью, стойкостью к многократным деформациям, эластичностью [3]. Натуральный каучук хорошо совмещается с ингредиентами, а полученные резиновые смеси характеризуются высокими технологическими свойствами: хорошей каландруемостью и шприцуемостью, имеют малую усадку, хорошую каркасность, что определяется высокой когезионной прочностью НК, а также высокой клейкостью. По клейкости НК превосходит все синтетические каучуки [3]. Резины на основе НК имеют высокое сопротивление истиранию.

В резиновую смесь вводят усилители резины – технический углерод П234 и П803, которые увеличивают скорость вулканизации, придают резинам высокую износостойкость, прочность и сопротивление раздиру, а также улучшают обработку смесей на оборудовании, уменьшают их усадку. Технический углерод марки П803 вводится также для удешевления рецепта [4]. Введение технического углерода П803 позволяет улучшить технические свойства смесей, повышает вязкость резиновой смеси, уменьшает усадку и улучшает качество деталей [2].

Одним из способов модификации свойств полимерных материалов является их наполнение: введение твердых, жидких и газообразных

веществ-наполнителей, которые, равномерно распределяясь в объеме получающейся композиции, образуют четко выраженную границу раздела с полимерной средой [5].

Нами изучено влияние технического углерода П803 основных производителей (г. Стаханов, г. Иваново и г. Туймазы) на комплекс свойств резин для изготовления резинотехнических изделий, работоспособных при температуре окружающего воздуха от -60°C до 55°C . Опытные образцы эластомерных композиций изготавливали на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при постоянном охлаждении валков; вулканизацию проводили в гидравлическом прессе при температуре $(143 \pm 3)^{\circ}\text{C}$. Для оценки свойств резин определяли вулканизационные параметры на основании реологических кривых, полученных на реометре «Альфа Технолоджис». Определение вязкости резиновых смесей и их склонности к преждевременной вулканизации на ротационном вискозиметре проводили согласно ГОСТ 10722–76 на вискозиметре Муни MV 2000. Физико-механические показатели образцов определяли по методикам ГОСТ, соответствующим этим показателям: условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, относительное остаточное удлинение после разрыва по ГОСТ 270–75; сопротивление раздиру по ГОСТ 262–93; твердость по Шору А по ГОСТ 263–75. Определение стойкости резин к тепловому старению приводили согласно ГОСТ 9.024–74, определение стойкости резин к светоозонному старению – по стандартам на резину. Озоностойкость оценивали по продолжительности старения до появления первых видимых невооруженным глазом трещин и по продолжительности старения до разрушения образца, температурный предел хрупкости резин определяли по ГОСТ 7912–74.

При разработке резиновых смесей для РТИ различного назначения важной задачей является нахождение баланса между технологическими свойствами композиций, удовлетворяющи-

ми определенным требованиям переработки, и физико-механическими характеристиками резин, влияющими на эксплуатационные свойства изделий и экономическую эффективность производства [6].

Результаты испытаний резиновых смесей на вискозиметре Муни MV 2000 приведены в табл. 3.

Использование технического углерода П803 различных производителей по разному влияет на показатель вязкости. Из данных, представленных в табл. 3, видно, что при добавлении технического углерода П803 производителя ОАО «Туймазытехуглерод» в резиновую смесь на основе каучуков СКИ-3 и СКД, вязкость резиновой смеси ниже, чем вязкость резиновой смеси с добавлением технического углерода производителя ОАО «Ивановский техуглерод и резина», но выше чем у резиновой смеси с добавлением технического углерода производителя ПАО «Стахановский завод технического углерода». А при добавлении технического углерода П803 производителя г. Иваново в резиновую смесь на основе натурального каучука, показатель вязкости резиновой смеси ниже, чем у резиновой смеси в которую добавлен технический углерод производителей ОАО «Туймазытехуглерод» и ПАО «Стахановский завод технического углерода».

Происходит это, вероятно, из-за того, что технический углерод П803 производителей ОАО «Туймазытехуглерод», ОАО «Ивановский техуглерод и резина», ПАО «Стахановский завод технического углерода» имеет различную насыпную плотность. При низких значениях насыпной плотности технического углерода, резиновая смесь будет склонна к преждевременной вулканизации. И как видно из рис. 1, показатель вязкости у резиновой смеси с использованием технического углерода П803 производителя г. Стаханов имеет значительный разброс показателей, вероятно, из-за разброса показателя насыпной плотности технического углерода как внутри партии, так и между партиями (рис. 2).

Таблица 3

Результаты испытаний резиновых смесей на вискозиметре Муни MV

| Производитель | Вязкость по Муни, усл. ед | Скорчинг, мин | | | | | |
|------------------------------------------------|---------------------------|---------------|----------|------------|----|-----------------------|---|
| | | t_5 | t_{35} | Δt | | | |
| Резиновая смесь на основе каучуков СКИ-3 и СКД | | | | | | | |
| ОАО «Туймазытехуглерод» | 72 | 36 | 42 | 6 | | | |
| ОАО «Ивановский техуглерод и резина» | 80 | 11 | 15 | 4 | | | |
| ПАО «Стахановский завод технического углерода» | 69–79 | 24 | 30 | 40 | 6 | Не подвулканизовалась | |
| Резиновая смесь на основе натурального каучука | | | | | | | |
| ОАО «Туймазытехуглерод» | 52 | 25 | 30 | 5 | | | |
| ОАО «Ивановский техуглерод и резина» | 47 | 17 | 21 | 4 | | | |
| ПАО «Стахановский завод технического углерода» | 45–58 | 20 | 26 | 25 | 33 | 5 | 7 |

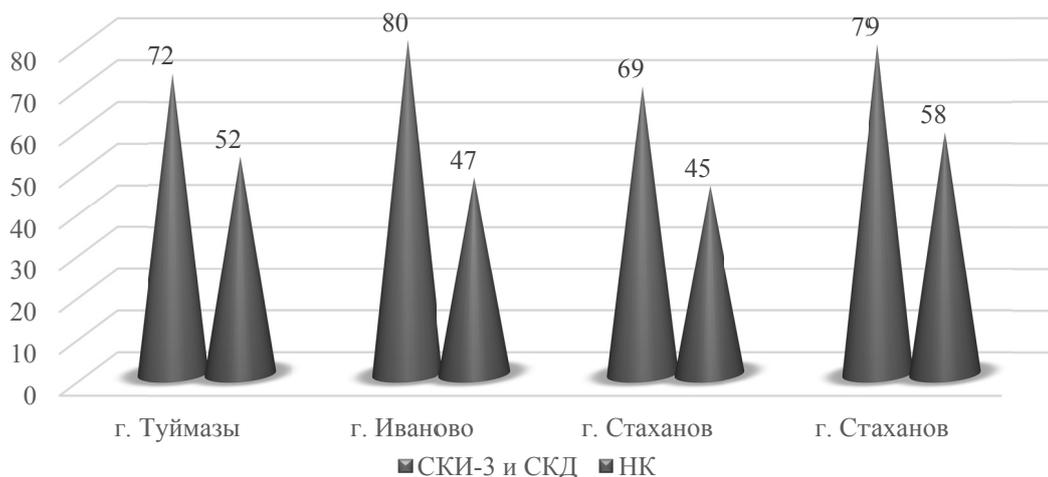


Рис 1. Изменение вязкости резиновой смеси на основе СКИ-3 с СКД и НК в зависимости от применяемого технического углерода

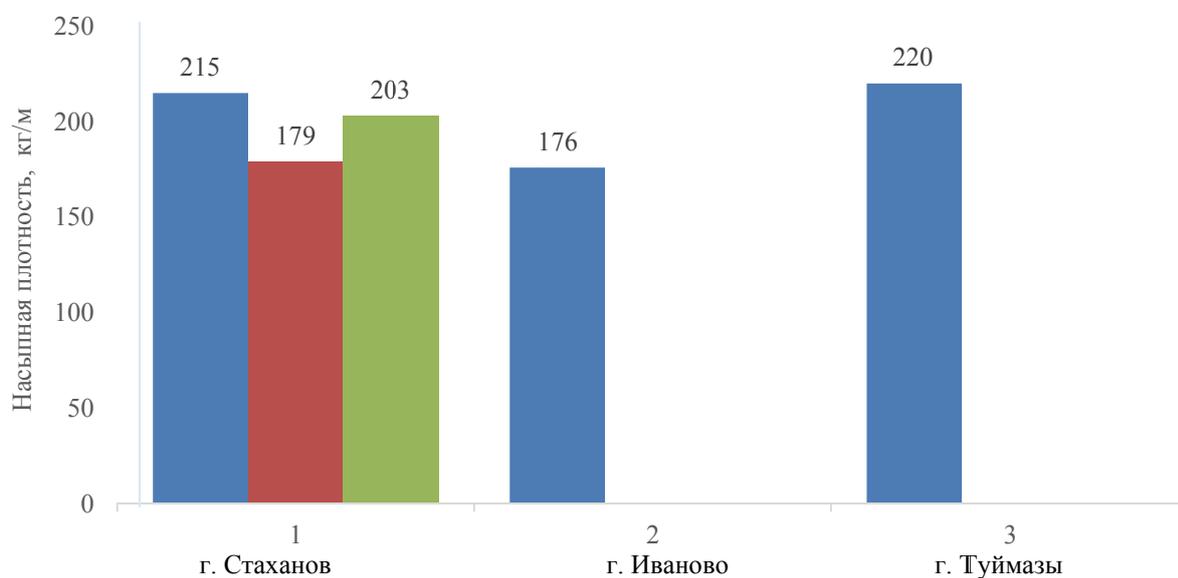


Рис. 2. Значения насыпной плотности технического углерода различных производителей

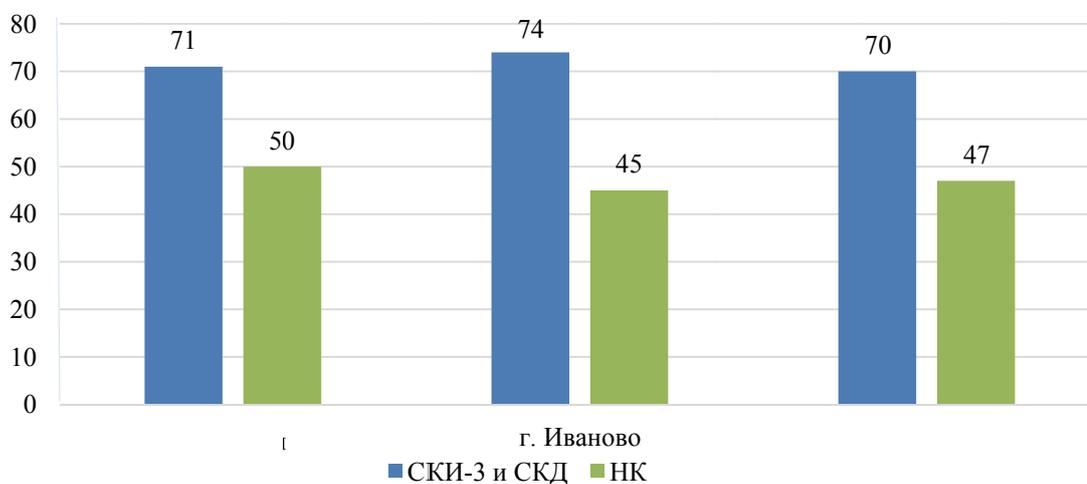


Рис. 3. Зависимость твердости от типа технического углерода

На рис. 3 представлена зависимость твердости от типа технического углерода.

Сопrotивление резин разрушающему действию механических напряжений характеризует их прочность.

Для резины наиболее опасными являются растягивающие деформации, вызывающие их разрыв. Поэтому определение прочностных свойств резин производится в условиях растяжения, осуществляемого с постоянной скоростью. Результаты исследований физико-механических показателей вулканизатов резиновых смесей приведены в табл. 4.

Введение технического углерода не должно оказывать значительного влияния на изменение прочностных показателей и тем более ухудшать их. Как видим из табл. 4, физико-механические показатели резиновых смесей с использованием технического углерода П803 различных производителей имеют небольшие расхождения, которые связаны с показателями твердости (рис. 3). Чем выше показатель твердости, тем выше значение условной прочности и истинной

прочности (разрушающего напряжения) и тем ниже относительное удлинение.

Так как резинотехнические изделия чаще всего эксплуатируются при высоких температурах, поэтому неотъемлемой частью наших исследований было изучение влияния технического углерода на стойкость к старению при статической деформации сжатия.

При введении технического углерода П803 производителя г. Иваново в резиновую смесь на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД наблюдается уменьшение показателя ОДС, а использование технического углерода производителей г. Туймазы и г. Стаханов приведет к увеличению этого показателя (рис. 4). Но в то же время резиновая смесь на основе натурального каучука с применением технического углерода производителя г. Иваново имеет самый высокий показатель ОДС, который очень зависит от показателя твердости. С увеличением показателя твердости значение ОДС снижается.

В табл. 5 приведены результаты исследования твердости композиции.

Таблица 4

Физико-механические показатели вулканизатов резиновых смесей

| Производитель | Условная прочность при растяжении, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % | Сопrotивление раздиру, Н/мм | Относительная остаточная деформация сжатия при температуре 70°C в течение 24 ч, % |
|------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Резиновая смесь на основе каучуков СКИ-3 и СКД | | | | |
| г. Туймазы | 14,8 | 440,0 | 59,0 | 24,0 |
| г. Иваново | 15,4 | 380,0 | 62,0 | 20,0 |
| г. Стаханов | 15,0 | 400,0 | 60,0 | 26,0 |
| Резиновая смесь на основе каучука НК | | | | |
| г. Туймазы | 25,5 | 620,0 | 54,0 | 32,4 |
| г. Иваново | 23,3 | 670,0 | 47,0 | 35,1 |
| г. Стаханов | 24,3 | 640,0 | 48,0 | 33,3 |

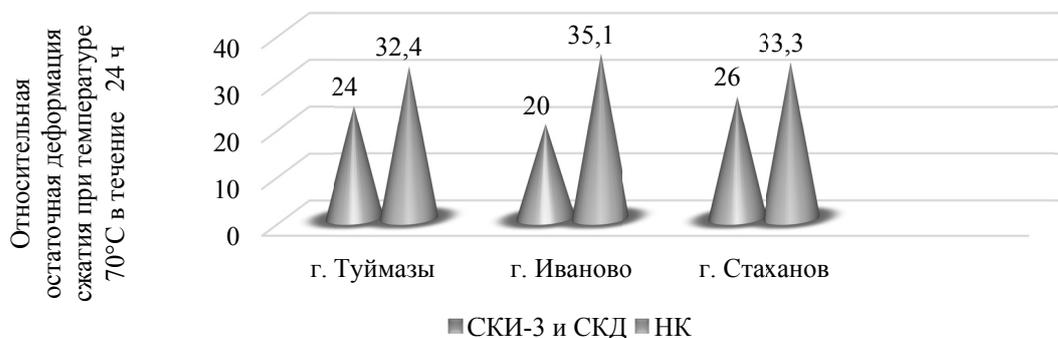


Рис. 4. Изменение относительной деформации сжатия вулканизата на основе СКИ-3 и СКД, НК в зависимости от применяемого технического углерода

Таблица 5

Зависимость твердости от вводимого технического углерода

| Наименование показателей | Производители | | |
|------------------------------------------------|---------------|------------|-------------|
| | г. Туймазы | г. Иваново | г. Стаханов |
| Резиновая смесь на основе каучуков СКИ-3 и СКД | | | |
| Твердость, ед. Шора А | 71 | 74 | 58–70 |
| Твердость в международных единицах, ед. IRHD | 70 | 72 | 59–72 |
| Резиновая смесь на основе каучука НК | | | |
| Твердость, ед. Шора А | 50 | 45 | 42–51 |
| Твердость в международных единицах, ед. IRHD | 49 | 44 | 40–49 |

Введение технического углерода различных производителей в состав эластомерных композиций практически не влияет на их твердость (табл. 5), однако видно, что добавление технического углерода, произведенного в г. Стаханов, приводит к тому, что показатель твердости имеет разброс от 58 до 70 единиц, вероятно, это связано с неоднородностью технического углерода. Такие показатели технического углерода, как удельная геометрическая поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) или дисперсность, оцениваемая средним диаметром частиц; структурность, оцениваемая масляным числом ($\text{мл}/100 \text{ г}$ технического углерода); величина рН и энергетическая активность поверхности, оказывают существенное влияние на технологию изготовления и переработки резиновых смесей на оборудовании, а также на ряд технических свойств вулканизатов [5]. С увеличением дисперсности технического углерода содержание соединений кислорода на поверхности частиц растет – рН уменьшается, при уменьшении дисперсности – рН увеличивается. Показатель рН существенно

влияет на вулканизационные параметры резиновых смесей и на старение резин. Уменьшение рН снижает скорость вулканизации и увеличивает скорость старения резин. С другой стороны, увеличение рН повышает активность технического углерода уже на стадии смешения и вызывает преждевременную вулканизацию и скорчинг резиновых смесей.

Для объяснения влияния технического углерода на технологические процессы резинового производства и свойства резиновых смесей принимаем следующие показатели:

- вязкость смесей;
- подвулканизация резиновых смесей;
- возможность обработки на технологическом оборудовании;
- влияние технического углерода на кинетику резиновых смесей [5].

Показатели углерода технического П803 представлены в табл. 6.

С помощью вибрационного реометра получены вулканизационные характеристики и кривые кинетики.

Таблица 6

Показатели углерода технического П803

| Наименование показателя | Норма по ГОСТ 7885–86 | Фактические значения показателя технического углерода П803 в зависимости от производителя | | |
|------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|
| | | ОАО «Туймазы-техуглерод» | ОАО «Ивановский техуглерод и резина» | ПАО «Стахановский завод технического углерода» |
| Удельная условная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | 14–18 | 19 | 17 | 18 |
| рН водной суспензии | 7,5–9,5 | 7,5 | 8,6 | 8,1 |
| Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$ | Не нормируется | 215 | 176 | 182–220 |
| Массовая доля потерь (105°C), % | Не более 0,50 | 0,17 | 0,21 | 0,26 |
| Массовая доля остатка на сите, % | Не более 0,01 | Отсутствует | Отсутствует | Отсутствует |

Анализ реометрических кривых показал, что самый широкий индукционный период имеют резиновые смеси с использованием технического углерода П803 производителя г. Туймазы, а также резиновые смеси с его добавлением имеют низкую скорость вулканизации из-за низкого показателя рН водной суспензии. Видно, что при высоком значении рН технического углерода производителя г. Иваново скорость вулканизации резиновой смеси достаточно высокая, а также увеличение рН повышает активность технического углерода уже на стадии смешения и вызывает преждевременную вулканизацию резиновых смесей.

Так же на основании изучения реометрических кривых можно отметить, что для резиновой смеси, изготовленной с использованием технического углерода производства г. Стаханов, наблюдается значительный разброс показателей, что вероятно связано с его неоднород-

ностью, которая в значительной степени влияет на технологический процесс.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что наиболее целесообразно для производства виброизоляторов использовать резиновую смесь на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД с добавлением технического углерода П803 производителя ОАО «Туймазытехуглерод», так как данная резиновая смесь больше всех подходит по своим свойствам.

Заключение. Технический углерод марки П803 производителя ОАО «Туймазытехуглерод» имеет более стабильный комплекс физико-химических характеристик, следовательно, для изготовления формовых резинотехнических изделий на основе комбинации синтетических каучуков СКИ-3 и СКД в соотношении 75:25 рекомендуем использовать указанный выше наполнитель в количестве 60,0 мас. ч.

Литература

1. Шeverдяев О. Н., Бобров А. П., Ильина И. А. Технология резиновых изделий. М.: МГОУ, 2001. 269 с.
2. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / под ред. Дж. С. Дика; пер. с англ. под ред. В. А. Шершнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
3. Борзенкова А. Я. Каучуки специального и общего назначения. Минск: БГТУ, 1997. 106 с.
4. Технологический регламент промышленный. Процесс покрытия арматуры латунью методом электролитического осаждения: ТР-02-047-08. Бобруйск: Беларусьрезинотехника, 2008. 53 с.
5. Шашок Ж. С., Касперович А. В. Технология эластомеров. Минск: БГТУ, 2009. 112 с.
6. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. Введ. 01.01.75. М.: Изд-во стандартов, 1975. С. 46.

References

1. Sheverdyayev O. N., Bobrov A. P., Il'ina I. A. *Tekhnologiya rezinovykh izdeliy* [Technology of rubber products]. Moscow, MGOU Publ., 2001. 269 p.
2. *Tekhnologiya reziny: Retsepturostroeniye i ispytaniya*. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 620 p.
3. Borzenkova A. Ya. *Kauchiki special'nogo i obshchego naznacheniya* [Rubbers of special and general purposes]. Minsk, BGTU Publ., 1997. 106 p.
4. TR-02-047-08. Technological regulations industrial. Plating process fittings brass electro-deposition. Bobruisk, Belarus' rezinotekhnika Publ., 2008. 53 p.
5. Shashok Zh. S., Kasperovich A.V. *Tekhnologiya elastomerov* [Technology of elastomers]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 112 p.
6. GOST 9.024–74. The rubber. Methods of test for resistance to thermal aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 46 p.

Информация об авторах

Долинская Раиса Моисеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Коровина Юлия Владимировна – кандидат технических наук, заместитель начальника отдела новых видов продукции и перспективных технологий ОАО «Беларусьрезинотехника» (213829, г. Бобруйск, Могилевская область, ул. Минская, 102, Республика Беларусь). E-mail: technical@aobrt.by

Information about the authors

Dolinskaya Raisa Moiseyevna – Ph. D. Chemistry, associate professor, associate professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Prokopchuk Nicholay Romanovich – corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. Chemistry, professor, Head of the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Korovina Yuliya Vladimirovna – Ph. D. Engineering, deputy Head of the Department of New Products and Advanced Technologies. ОАО “Belarus’rezintekhnika” (102, Minskaya str., 213829, Bobruisk, Mogilev region, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Поступила 20.02.2015