

УДК 678.046.9

**В. В. Мяделец<sup>1</sup>, А. В. Касперович<sup>1</sup>, А. Г. Мозырев<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>Тюменский государственный нефтегазовый университет**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛАСТОМЕРАХ, НАПОЛНЕННЫХ ИЗМЕЛЬЧЕННЫМ ВУЛКАНИЗАТОМ**

В работе изучены релаксационные процессы в модельных эластомерных композициях на основе бутадиен-нитрильного каучука, в которых в качестве наполнителя использовался измельченный вулканизат с размером частиц 0,63–1,00 мм, полученный из отходов производства формовых резинотехнических изделий. Определены их основные упругопрочностные свойства.

Рассмотрена зависимость свойств от дозировки измельченного вулканизата. Установлено, что рост дозировки измельченного вулканизата приводит к повышению вязкости резиновых смесей. При этом скорости релаксации напряжений в них практически не изменяются. Исследованы процессы физической релаксации напряжений вулканизатов исследуемых эластомерных композиций при сжатии и растяжении. Выявлено, что характер процесса физической релаксации не изменяется с увеличением дозировки измельченного вулканизата. При этом наблюдается увеличение модулей с возрастанием дозировки данного наполнителя. Установлено, что степень релаксации напряжений при деформации растяжения практически не зависит от дозировки наполнителя, а при сжатии носит экстремальный характер.

Показано, что применение измельченного вулканизата в качестве наполнителя эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука позволяет замедлить процессы химической релаксации напряжений в эластомерной матрице, а также повысить физико-механические показатели вулканизатов. Результаты исследований позволяют утверждать, что измельченный вулканизат может найти применение в качестве наполнителя для уплотнительных резин.

**Ключевые слова:** бутадиен-нитрильный каучук, измельченный вулканизат, эластомерная композиция, наполнитель, вязкость, релаксация, коэффициент релаксации, условная прочность, остаточная деформация.

**V. V. Myadelets<sup>1</sup>, A. V. Kasperovich<sup>1</sup>, A. G. Mozyrev<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>Tyumen State Oil and Gas University**INVESTIGATION OF RELAXATION PROCESS IN ELASTOMERS FILLED WITH GROUND VULCANIZATE**

In the paper, the relaxation processes in the elastomeric compositions based on nitrile rubber and filled with ground vulcanizate are studied. The ground vulcanizate is obtained from waste products of molded rubber products. The particle size is 0.63–1.00 mm. The main elastic and stress-strain properties of elastomeric compositions under research are determined.

The dependence of the properties on the ground vulcanizate dosage is considered. It is shown that the growth of ground vulcanizate dosage increases the viscosity of the rubber compounds. At the same time the stress relaxation rate was practically not changed. The processes of compression and tension stress relaxation in vulcanizates are studied. It is revealed that the nature of the process of physical relaxation does not change with increasing the dosage of the ground vulcanizate. There is the growth of the modulus with the increasing of the filler dosage. It is determined that the degree of stress relaxation in tensile strain is practically independent on the dosage of the filler and it has an extreme character for the compressed samples.

It is shown that the use of ground vulcanizate as a filler for elastomeric compositions based on NBR can slow processes of the chemical stress relaxation in the elastomeric matrix, as well as it can improve the physical and mechanical properties of vulcanizates. The results of studies suggest that ground vulcanizate can be used as a filler for sealing rubber.

**Key words:** butadiene-nitrile rubber, ground vulcanizate elastomer composition, filler, viscosity, relaxation, relaxation ratio, tensile strength, residual strain.

**Введение.** Релаксационные процессы в эластомерных материалах играют важнейшую роль, определяя протекание физических и хи-

мических процессов в материале. В эластомерах они определяют их вязкоупругие и прочностные свойства и связаны с различными

формами молекулярной подвижности. На протекание данных процессов будут оказывать влияние характер и сила взаимодействия структурных единиц в эластомерной композиции. Структурными элементами в данном случае могут быть сегменты макромолекул, макромолекулы в целом, надмолекулярные образования, частицы наполнителя и т. д.

Присутствие наполнителя приводит к усложнению релаксационных процессов в эластомерах за счет релаксации напряжения на границах раздела полимер – наполнитель, а также перегруппировки частиц самого наполнителя [1].

Сегодня в качестве наполнителей резин используются вещества различной природы и происхождения: технический углерод, диоксид кремния, мел, лигнин и др. Введение наполнителей в резиновые смеси может осуществляться с целью улучшения эксплуатационных свойств вулканизатов, облегчения переработки резиновых смесей или снижения стоимости резиновых смесей [2]. С позиции рационального использования сырьевых ресурсов и защиты окружающей среды перспективным наполнителем эластомерных композиций является измельченный вулканизат – дисперсный резиновый порошок, который получают различными способами из вулканизованных отходов производства и отработанных резиновых изделий. Применение измельченного вулканизата позволяет не только удешевлять резиновые смеси, но и сохранять ценные свойства эластомерных материалов.

Релаксация напряжения резины состоит из начальной, обусловленной в основном обратимой физической релаксацией, т. е. перемещением сегментов цепи, и вторичной, характеризующей необратимую химическую релаксацию, являющуюся результатом химической реакции с кислородом и механического процесса флуктуационного разрыва связей под действием напряжения. Релаксация напряжения приводит к появлению необратимой остаточной деформации, не исчезающей после снятия нагрузки, что свидетельствует о снижении высокоэластической восстанавливаемости, определяющей уплотнительную способность резины.

Релаксационные явления могут быть обусловлены подвижностью более крупных, чем сегменты, кинетических единиц, например макромолекул или их частей, включающих десятки сегментов «субмолекулы». С их движением связан комплекс реологических свойств, определяющих процессы вязкого течения [1].

**Основная часть.** Целью данной работы было определение влияния измельченного вулканизата (ИВ) на релаксационные свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-

нитрильного каучука (БНК). Вулканизаты на основе данного каучука обладают повышенной масло-, бензостойкостью, поэтому БНК широко используют для изготовления рукавов, уплотнительных прокладок, антистатических покрытий для топливной аппаратуры, сальников, транспортных лент, обкладок валков и т. д. [3].

Эластомерные композиции на основе БНК широко используются для изготовления различных уплотнений, поэтому представляло интерес исследовать процессы физической и химической релаксации, т. к. это в большей степени соответствует реальным условиям эксплуатации.

В качестве объектов исследования использовались эластомерные композиции на основе каучука БНКС-18А, которые в качестве наполнителя содержали измельченный вулканизат с размером частиц 0,63–1,00 мм. ИВ был получен измельчением на вальцах отходов производства (облоя) резинотехнических изделий, которые изготавливались из резиновых смесей на основе БНК, наполненных неактивным техническим углеродом. Рецепт ненаполненной эластомерной композиции приведена в табл. 1.

Таблица 1  
Рецептура ненаполненной эластомерной композиции

Ингредиент	Дозировка, мас. ч.
Бутадиен-нитрильный каучук марки БНКС-18А	100,0
Оксид цинка	3,0
Сера	1,5
Стеариновая кислота	1,0
Ускоритель TBBS	0,7
<i>Итого</i>	106,2

В композицию данного состава вводился измельченный вулканизат в дозировках 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Вулканизацию образцов проводили в течение времени в оптимуме вулканизации при температуре 153°C.

Релаксационные процессы могут проявляться не только на стадии эксплуатации готового изделия, но и при переработке резиновой смеси. Вязкость по Муни представляет собой комплексный показатель, характеризующий упруговязкие свойства невулканизованной эластомерной композиции. Данный показатель нашел широкое применение для оценки реологических свойств резиновых смесей. Следует отметить, что деформирование полимерных систем, находящихся в текучем состоянии, приводит к изменению их внутренней структуры, что сопровождается развитием аномалии вязкости, высокоэластических деформаций, нормальных напряжений [4]. Все

это является следствием изменений релаксационных свойств системы под влиянием внешних нагрузок. Для того, чтобы могло развиться установившееся течение, должны подвергнуться разрушению наиболее «долгоживущие», т. е. медленно релаксирующие, элементы структуры, сдерживающие достижение установившегося режима течения [4]. При механическом воздействии на эластомерную композицию, например в процессе переработки, происходит накопление энергии деформации, что приводит к трудностям осуществления процесса – увеличение энергозатрат, усадка заготовок и т. д. В связи с этим были проведены исследования релаксации напряжений в невулканизованных эластомерных композициях, наполненных измельченным вулканизатом.

Испытание на релаксацию напряжения в эластомерных композициях проводилось на вискозиметре MV2000 фирмы Alpha Technologies, сразу после завершения измерений вязкости. Так, после испытания образца резиновой смеси (1 мин предварительного прогрева, 4 мин испытания) в течение 1 мин до конца испытания регистрируются данные по релаксации напряжений. Общее время испытания составляет 6 мин.

Математически, это падение по степенному закону описывается уравнением [5, 6]:

$$M = k \cdot t^{-\alpha},$$

где  $M$  – величина крутящего момента, усл. ед. Муни;  $k$  – величина крутящего момента на первой секунде после остановки ротора, усл. ед. Муни;  $t$  – время, с;  $\alpha$  – скорость релаксации (наклон кривой релаксации).

Результаты исследования реологических свойств невулканизованных эластомерных композиций приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Результаты исследования реологических свойств эластомерных композиций

Дозировка ИВ, мас. ч.	Вязкость по Муни ML(1 + 4), усл. ед.	$\alpha$	$k$ , усл. ед. Муни
0	66,00	-0,330	38,2
10	70,26	-0,337	40,1
20	74,52	-0,344	42,0
30	78,78	-0,351	43,9
50	87,30	-0,365	47,8
100	102,5	-0,356	56,8
150	118,9	-0,335	66,4
200	128,8	-0,330	72,0

Результаты показывают, что увеличение содержания измельченного вулканизата приводит

к возрастанию вязкости по Муни (ML(1 + 4)) в сравнении с ненаполненной композицией на 19,4% при 30 мас. ч. ИВ, на 55,3% при 100 мас. ч. и на 95,2% при 200 мас. ч. ИВ. Аналогичный характер носит зависимость параметра  $k$  от количества измельченного вулканизата. Следует отметить, что зависимость скорости релаксационных процессов в исследуемых невулканизованных композициях от дозировки ИВ носит экстремальный характер. Так, при 20 мас. ч. ИВ она увеличивается на 4,2% по сравнению с ненаполненной композицией, при дозировке 100 мас. ч. – на 10,6%, а при 200 мас. ч. – равна  $\alpha$  для эластомерной композиции без наполнителя.

Таким образом, при увеличении дозировки измельченного вулканизата возрастает только вязкостная составляющая показателя вязкости по Муни, которая подчиняется закону Ньютона, а упругая составляющая, которая характеризуется скоростью релаксации, принимает наименьшие значения при дозировках 30–100 мас. ч., т. е. введение ИВ позволяет снизить накопление энергии деформации в сравнении с ненаполненной эластомерной композицией.

Упругопрочностные показатели вулканизатов определяли на разрывной машине Тензометр Т 2020 DC фирмы Alpha Technologies по ГОСТ 270–75. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3  
Основные упруго-прочностные показатели исследуемых эластомерных композиций

Дозировка ИВ, мас. ч.	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
0	1,42	413
10	1,56	396
20	1,93	369
30	2,13	332
50	2,61	278
100	3,07	247
150	3,05	208
200	3,12	204

Из полученных результатов видно, что с увеличением дозировки измельченного вулканизата наблюдается увеличение условной прочности при растяжении. Так, при дозировке 50 мас. ч. увеличение прочности составляет 83,8%, при 200 мас. ч. – 119,7%, в сравнении с ненаполненной эластомерной композицией. Следует отметить, что при увеличении содержания ИВ более 100 мас. ч. показатель условной прочности при растяжении практически не изменяется и находится в интервале 3,05–3,12 МПа.

Относительное удлинение при разрыве (табл. 3) уменьшается в сравнении с ненаполненной эластомерной композицией. Так, при содержании ИВ 30 мас. ч. уменьшение данного показателя составляет 19,6% по отношению к вулканизату без ИВ, при 100 мас. ч. – 40,2%, а при 200 мас. ч. – 50,6%. Возможно, это связано с ограничением молекулярной подвижности и повышением механических потерь во время деформации вследствие введения наполнителя.

Особенности свойств вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков обусловили их широкое применение для изготовления различных уплотнителей. Наиболее предпочтительным для работы уплотнителей является режим постоянной деформации. При эксплуатации в данном режиме протекает непрерывный процесс уменьшения напряжения до его равновесного значения – релаксация напряжения.

В связи с этим были проведены исследования по определению влияния измельченного вулканизата на процесс физической релаксации напряжений при деформации растяжения и деформации сжатия. Физическую релаксацию напряжения при растяжении исследовали на тензомере при относительной деформации образцов  $\varepsilon_p = 100\%$ , скорость растяжения образца составляла 500 мм/мин, продолжительность наблюдения – 30 мин. Зависимости напряжения от времени представлены на рис. 1.

Из приведенных графических зависимостей релаксации напряжения при растяжении видно, что увеличение содержания измельченного вулканизата не приводит к изменению характера релаксационных процессов. Следует отметить, что наблюдается увеличение модулей исследуемых вулканизатов с ростом дозировки ИВ.

Физическую релаксацию напряжения при сжатии исследовали при относительной деформации образцов  $\varepsilon_{сж} = 25\%$ , скорость сжатия образца составляла 500 мм/мин, продолжительность наблюдения – 30 мин. Зависимости напряжения при сжатии от времени представлены на рис. 2.

Из рис. 2. видно, что характер зависимости напряжения при сжатии от времени не изменяется с возрастанием степени наполнения эластомерной композиции ИВ, а также сопровождается увеличением модулей.

Для количественной оценки процесса физической релаксации была определена степень релаксации напряжений. Расчет производили по формуле

$$R_{\sigma}^A = \left( 1 - \frac{\sigma_{30}^A}{\sigma_0^A} \right) \cdot 100,$$

где  $\sigma_0^A$  и  $\sigma_{30}^A$  – напряжение сжатия в образце в начале и на 30-й минуте испытания соответственно, МПа.

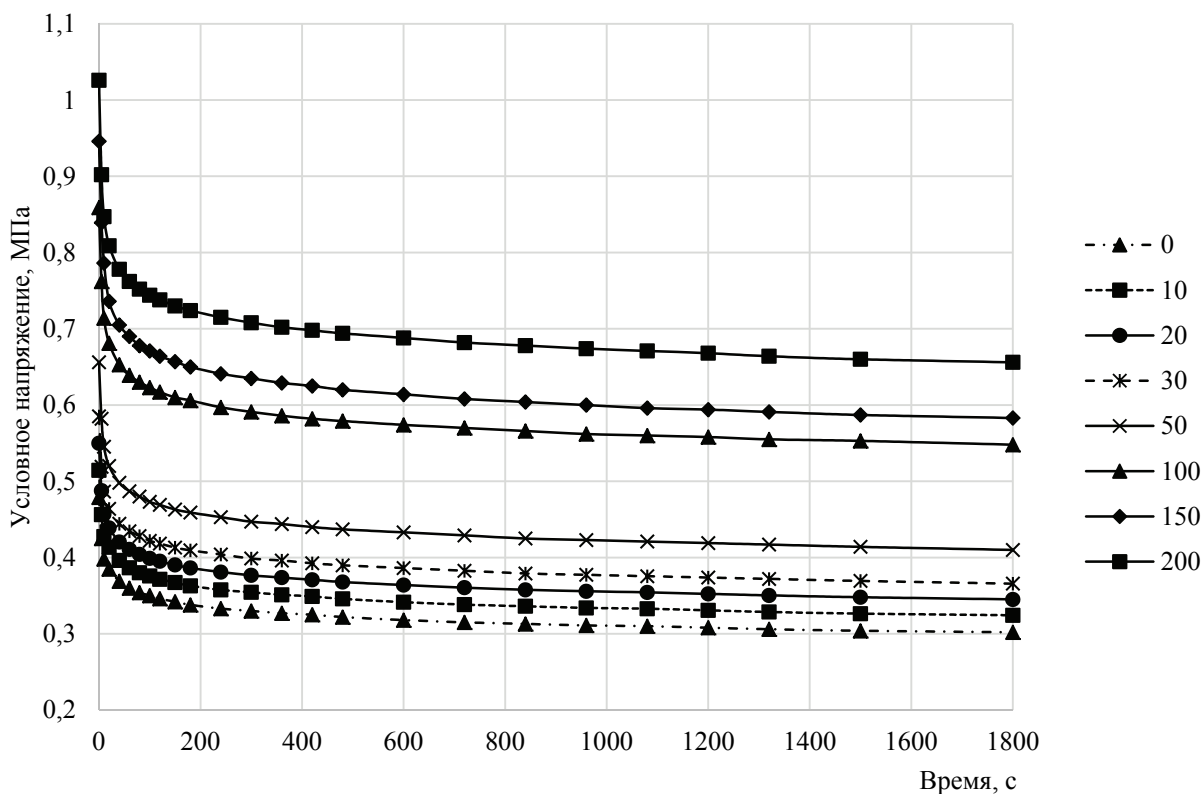


Рис. 1. Кривые физической релаксации образцов исследуемых композиций при растяжении

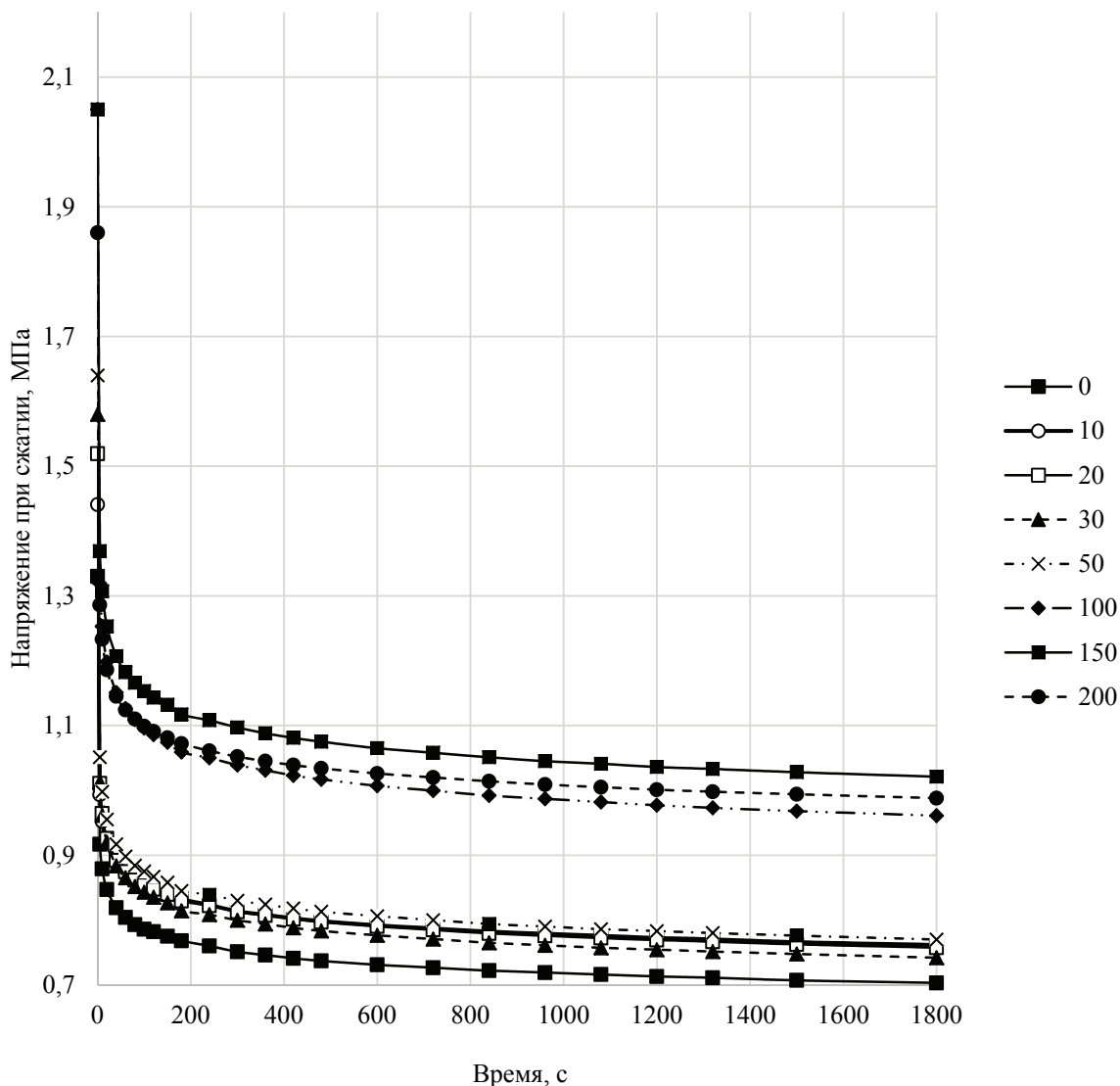


Рис. 2. Кривые физической релаксации образцов исследуемых эластомерных композиций, содержащих ИВ в различных дозировках (указана справа от графика) при деформации сжатия (25%)

Результаты расчета степени релаксации напряжений приведены в табл. 4.

Таблица 4  
Степень релаксации напряжений в образцах исследуемых эластомерных композиций

Дозировка ИВ, мас. ч.	Степень релаксации напряжений $R_{\sigma}^A$ , %	
	при растяжении $\varepsilon_p = 100\%$	при сжатии $\varepsilon_{сж} = 25\%$
0	36,9	47,1
10	37,0	47,1
20	37,2	50,1
30	37,5	53,0
50	37,5	53,1
100	36,2	53,3
150	38,4	50,2
200	36,1	46,9

Из полученных данных видно, что степень релаксации напряжений при растяжении практически не зависит от дозировки измельченного вулканизата и находится в интервале 36,9–38,4%. При деформации сжатия зависимость  $R_{\sigma}^A$  от дозировки ИВ носит экстремальный характер – наибольшие значения  $R_{\sigma}^A$  наблюдается для образцов содержащих 30, 50 и 100 мас. ч. ИВ. Можно предположить, что при данных дозировках приложение деформации сжатия приводит к деформации частиц наполнителя, которые имеют эластические свойства. При увеличении количества ИВ более 100 мас. ч. происходит уменьшение степени релаксации, что может быть обусловлено увеличением количества дефектов в структуре эластомерной матрицы, которое вызывает ухудшение деформационных свойств.

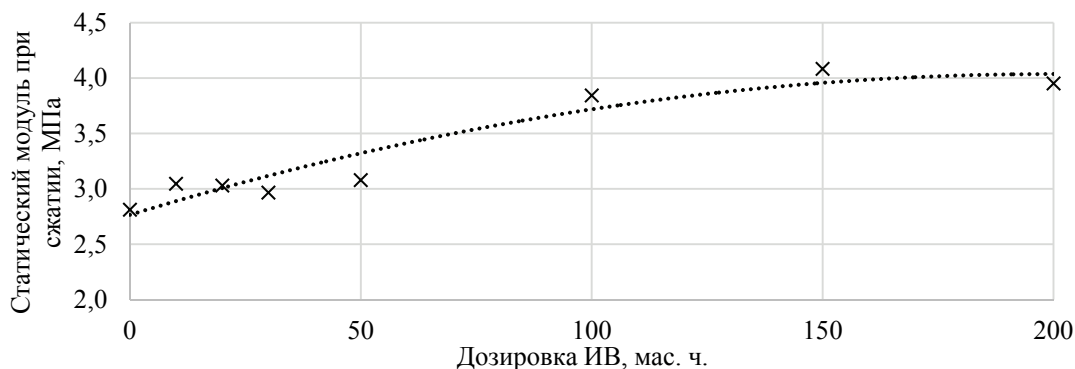


Рис. 3. Зависимость статического модуля при сжатии ( $\epsilon_{сж} = 25\%$ ) от дозировки измельченного вулканизата

Дополнительной характеристикой релаксации напряжений при сжатии является статический модуль, который рассчитывается по формуле

$$E_{сж}^A = \frac{\sigma_0^A}{\epsilon_{сж}}$$

где  $\sigma_0^A$  – напряжение сжатия в образце после выдержки в течении 30 мин, МПа.

Зависимость статического модуля при сжатии от дозировки измельченного вулканизата приведена на рис. 3.

Из представленной зависимости видно, что с увеличением дозировки ИВ происходит повышение значений статического модуля при сжатии показателя (рис. 3), что говорит о некотором усиливающем действии измельченного вулканизата как наполнителя. Следует отметить, что при дозировках 100 мас. ч. и более данный показатель изменяется незначительно и находится в интервале 3,84–4,08 МПа.

Химическую релаксацию напряжений оценивали по изменению накопления остаточных деформаций в ходе термоокислительного старения. Испытания проводились при температуре 100°C и относительной деформации сжатия 25% в течении 24 ч.

Зависимость показателя относительной остаточной деформации сжатия (ООДС) от дозировки измельченного вулканизата приведена на рис. 4.

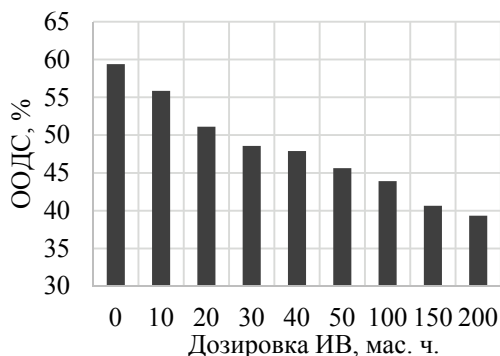


Рис. 4. Зависимость показателя относительной остаточной деформации сжатия от дозировки измельченного вулканизата

С увеличением дозировки ИВ наблюдается уменьшение ООДС. В сравнении с ненаполненным вулканизатом при содержании ИВ 30 мас. ч. ООДС уменьшается на 18,2%, при 100 мас. ч. – на 26,1%; при 200 мас. ч. – на 33,8%. Можно предположить, что введение ИВ в состав эластомерных композиций затрудняет реализацию процессов химической релаксации, а, следовательно, способствует более полному восстановлению образца после снятия нагрузки, что подтверждается данными по определению показателя ООДС.

**Заключение.** Таким образом, установлено, что при увеличении дозировки измельченного вулканизата наблюдается возрастание показателя вязкости по Муни у невулканизированных эластомерных композиций. Скорость релаксации принимает наименьшие значения при дозировках 30–100 мас. ч. ИВ.

Показано, что при увеличении содержания ИВ более 100 мас. ч. прочность вулканизатов при растяжении практически не изменяется и находится в интервале 3,05–3,12 МПа. Относительное удлинение при разрыве уменьшается в сравнении с ненаполненной эластомерной композицией при возрастании количества ИВ в композиции.

В результате исследований выявлено, что изменение дозировки измельченного вулканизата не оказывает влияния на характер кривых физической релаксации напряжений как при деформации растяжения, так и сжатия. Установлено, что значения модулей исследуемых вулканизатов с ростом дозировки ИВ возрастают.

Показано, что степень релаксации напряжений при растяжении практически не зависит от дозировки измельченного вулканизата и находится в интервале 36,9–38,4%, а при деформации сжатия данная зависимость имеет нелинейный характер с максимумом при содержании ИВ, равном 30, 50 и 100 мас. ч. Возможно, это связано с эластическими свойствами ИВ, которые проявляются при сжатии образца. Выявлено, что при дозировках 100 мас. ч.

ИВ и более статический модуль при сжатии изменяется незначительно и находится в интервале 3,84–4,08 МПа.

В работе определено, что с увеличением дозировки ИВ наблюдается уменьшение ООДС при

содержании ИВ 30 мас. ч. на 18,2%, при 100 мас. ч. – на 26,1%; при 200 мас. ч. – на 33,8% в сравнении с ненаполненным вулканизатом, что позволяет предположить замедление процессов химической релаксации в эластомерной матрице.

### Литература

1. Бухина М. Ф. Техническая физика эластомеров. М.: Химия, 1984. 224 с.
2. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология. Монография. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
3. Большой справочник резинщика: в 2 ч. / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. М.: Техинформ, 2012. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты. 744 с.
4. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / И. А. Новаков [и др.]; под ред. И. А. Новакова. М.: Академкнига, 2006. 332 с.
5. Аверков-Антонович И. Ю., Бимкуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие. Казань: КНТУ, 2002. 604 с.
6. 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.

### References

1. Bukhina M. F. *Tekhnicheskaya fizika elastomerov* [Technical physics of elastomers]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 224 p.
2. Mark J., Erman B., Eirich F. *Kauchuk i rezina. Nauka i tekhnologiya. Monografiya*. [Caoutchouc and rubber. Science and technology. Monograph]. Dolgoprudnyy, Intellect Publ., 2011. 768 p.
3. *Bolshoy spravochnik rezinshchika*: Ch. 1. *Kauchuki i ingredienty* [Great handbook of rubber-worker: P. 1: Rubbers and ingredients]. Moscow, Tekhinform Publ. 2012. 744 p.
4. Novakov I. A., Volfcon S. I., Novopolceva O. M. *Reologicheskiye i vulkanizatsionnyye svoystva elastomernykh kompozitsiy* [Rheological and curing properties of elastomeric compositions]. Moscow, Akademkniga Publ., 2006. 332 p.
5. Averkov-Antonovich I. U., Bimkullin R. T. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov: uchebnoye posobiye* [Research methods of structure and composition of elastomers: textbook]. Kazan: KNTU Publ., 2002. 604 p.
6. *Tekhnologiya reziny: Retsepturostroeniye i ispytaniya* [Rubber technology: Compounding and testing]. St. Petersburg, Nauchnye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 620 p.

### Информация об авторах

**Мяделец Вадим Васильевич** – младший научный сотрудник кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: myadelets.vadim@gmail.com

**Касперович Андрей Викторович** – кандидат технических 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: andkasp@belstu.by

**Мозырев Андрей Геннадьевич** – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой переработки нефти и газа. Тюменский государственный нефтегазовый университет (625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38, Российская Федерация). E-mail: general@tsogu.ru

### Information about the authors

**Myadelets Vadim Vasil'evich** – junior researcher, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Material Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: myadelets.vadim@gmail.com

**Kasperovich Andrei Viktorovich** – Ph. D. Engineering, associate professor, associate professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Material Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andkasp@belstu.by

**Mozyrev Andrei Gennad'evich** – Ph. D. Engineering, assistant professor, Head of the Department of Oil and Gas Processing. Tyumen State Oil and Gas University (38, Volodarskogo str., 625000, Tyumen, Russian Federation). E-mail: general@tsogu.ru

Поступила 19.02.2015