

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 678.046

Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, А. В. Касперович

Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН

Изучено влияние технического углерода марок П-803 и S800 на упругопрочностные и упругодеформационные свойства резин, предназначенных для изготовления формовых резинотехнических изделий. В качестве объектов исследования использованы резиновые смеси на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3+СКД и каучука специального назначения БНКС-18АМН. В ходе исследований химического состава поверхности технического углерода различных марок выявлено, что на поверхности техуглерода марки S800 содержится большее количество серы и меньшее количество кислорода, наличие которых может оказывать влияние на процесс вулканизации, а следовательно, и на упругопрочностные свойства вулканизатов. Установлено, что замена техуглерода марки П-803 на марку S800 приводит к увеличению прочностных показателей, твердости по Шору А и снижению относительной остаточной деформации сжатия вулканизатов на основе каучука БНКС-18АМН. В резине на основе комбинации каучуков СКИ-3+СКД, при использовании технического углерода марки S800, выявлено снижение сопротивления разрастанию трещин при изгибе и увеличение твердости по Шору А вулканизатов по сравнению с образцами резины, содержащей техуглерод марки П-803. Характер изменения свойств резин может быть обусловлен влиянием типа технического углерода на формирование структуры и плотности вулканизационной сетки.

Ключевые слова: каучук, эластомерная композиция, наполнитель, технический углерод, физико-механические показатели.

Zh. S. Shashok, E. P. Uss, A. V. Kasperovich

Belarusian State Technological University

RESEARCH OF INFLUENCE OF VARIOUS CARBON BLACK TYPES ON TECHNICAL PROPERTIES OF RUBBERS

The influence of carbon black types P-803 and S800 on elastic, strength and deformation properties of rubbers intended for production of molded rubber products has been studied. As objects of research the rubber mixtures based on combination of general purpose rubber SRI-3+SRD and special purpose rubber BNRS-18AMN were used. The studies of chemical composition of the surface of various carbon black types revealed that the surface of carbon black type S800 contains a large amount of sulfur and a minimal amount of oxygen, the presence of which may influence the curing process, and consequently on the elastic and mechanical properties of rubbers. It was established that P-803 carbon black type substitution by S800 type leads to increase in strength characteristics, Shore A hardness and to decrease in relative compression set of vulcanizates based on BNRS-18AMN. In rubber based on combination of rubbers SRI-3+SRD with carbon black type S800 revealed decrease resistance against growth tears and increase Shore A hardness of vulcanizates, compared with samples of rubber with carbon black type P-803. The character of changes in rubber properties may be due to the influence of the carbon black type on the structure and density of curing grid.

Key words: rubber, elastomeric composition, filler, technical carbon, physical and mechanical characteristics.

Введение. Повышение требований к эксплуатационным характеристикам эластомерных материалов и расширение областей их приме-

нения вызывает необходимость изыскания новых путей получения эластомерных материалов и изделий на их основе. Большее влияние на

изменение свойств эластомерных материалов оказывают наполнители, в первую очередь широко применяемый в резиновой промышленности технический углерод.

Наполненная эластомерная композиция представляет собой микрогетерогенную, гетерофазную систему, основным наполнителем которой является технический углерод. Введение наполнителей способствует улучшению физико-механических и технологических свойств полимеров, а также увеличению объема материала, т. е. снижению его стоимости. Эффективность действия наполнителя определяется множеством факторов: формой и размером частиц, особенностью адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз полимер – наполнитель, количеством наполнителя и др. [1].

В связи с этим важное значение в регулировании технологических свойств резиновых смесей и обеспечении необходимого комплекса эксплуатационных свойств готовых изделий оказывает правильный подбор марки технического углерода, отвечающего требованиям потребителей.

Основная часть. Целью работы являлось исследование влияния различных марок технического углерода на технические свойства эластомерных материалов на основе каучука специального назначения БНКС-18АМН и комбинации каучуков общего назначения СКИ-3+СКД, предназначенных для изготовления формовых резинотехнических изделий. В данные резиновые смеси вводились различные марки технического углерода в равноценных дозировках: промышленная марка П-803 и исследуемая OMCARB™ S800 (производитель ООО «Омск-техуглерод»).

Технический углерод марки П-803, получаемый печным способом при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья, характеризуется низким показателем дисперсности и средним показателем структурности. Технический углерод марки S800 представляет собой наполнитель, модифицированный с целью снижения скорости вулканизации, и отличается повышенной чистотой и хорошим диспергированием в резиновых смесях, а также придает резиновым изделиям высокое электрическое сопротивление в сочетании с отличной гладкостью поверхности.

Химический состав и структуру поверхности технического углерода различных марок исследовали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-5610 LV. Определение упругопрочностных показателей резин при растяжении проводили согласно ГОСТ 270–75. Испытание исследуемых резин на сопротивление разрастанию трещин при многократном изгибе

выполняли на образцах с проколом при температуре 70°C на машине De Mattia Flex Testing согласно ГОСТ 9983–74. Относительную остаточную деформацию сжатия (ООДС) резин после старения в течение 24 ч при температуре 100°C определяли в соответствии с ГОСТ 9.029–74. Твердость по Шору А вулканизатов измеряли на приборе DIGI-TEST Автомат по ГОСТ 263–75.

Химический состав технического углерода может значительно колебаться в зависимости от условий его получения и вида углеводородного сырья. Основными химическими элементами углеродных частиц являются углерод, водород и кислород [2].

Наличие на поверхности технического углерода функциональных групп может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на свойства резин. Так, большое количество кислых карбоксильных групп приводит к замедленной вулканизации резиновых смесей. В связи с этим в спецификациях на техуглерод для производства резин нормируется показатель рН водного раствора. Для окрашивающих марок техуглерода наличие кислородсодержащих групп не только полезно, но и необходимо. Поэтому для получения наиболее ценных марок окрашивающего техуглерода дисперсный техуглерод, получаемый в реакторе, подвергают дополнительному окислению, в том числе воздействию таких сильных окислителей, как азотная кислота, озон и др. [3].

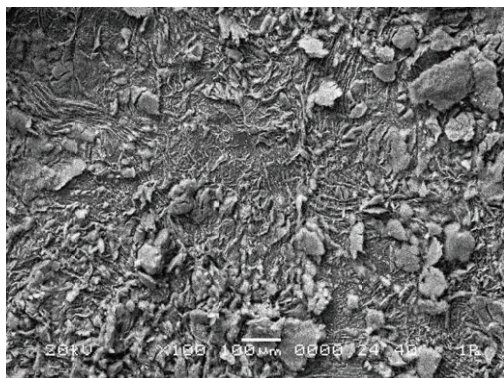
Обычные печные технические углероды, не прошедшие специальную обработку, имеют содержание углерода 95,0–99,5%, водорода 0,2–0,5% и кислорода 0,2–1,3%. Специально окисленные марки технического углерода могут содержать кислород более 10%. В небольших количествах в продукте присутствует сера (0,1–1,0%), а также минеральные вещества (до 0,5%) [2].

Кислород и минеральные вещества содержатся преимущественно в поверхностном слое. Кислород связывается в процессе окисления образовавшихся углеродных частиц, движущихся в потоке газов реакции, а минеральные вещества могут попадать на поверхность частиц из промышленной воды, используемой для охлаждения высоко-температурного газового потока в реакторах производства. Количество кислорода в продукте при прочих равных условиях зависит от дисперсности последнего. Более дисперсные виды продукта содержат больше кислорода. Кислород входит в состав карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп поверхностного слоя углеродных частиц [4].

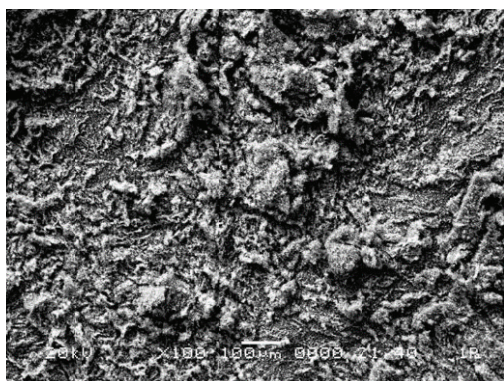
Сера остается из сырья и может быть представлена в виде элементной серы, неорганического сульфата или сераорганических соединений. Наличие серы в техническом

углероде оказывает влияние на процессы вулканизации резин и на их свойства [5]. Поэтому допустимое содержание серы нормируется в спецификациях на все марки технического углерода. Количество серы, переходящее в технический углерод, зависит от абсолютного содержания ее в сырье, от марки и выхода технического углерода [6].

На рис. 1 представлены снимки поверхностей технического углерода марок П-803 и S800 соответственно.



а



б

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхностей образцов технического углерода: а – марка П-803; б – марка S800

В табл. 1 приведен химический состав поверхности технического углерода марок П-803 и S800.

Таблица 1

Элементный состав поверхности технического углерода исследуемых марок

Элемент	Содержание химического элемента (%) на поверхности технического углерода	
	П-803	S800
Кислород	61,05	38,61
Кремний	2,65	3,91
Сера	13,42	32,83
Титан	22,88	24,65

Как видно из представленных данных, на поверхности техуглерода марки S800 содержится большее количество серы и меньшее количество кислорода по сравнению с техуглеродом марки П-803. Такие различия в содержании компонентов на поверхности могут быть связаны с особенностями получения, так как при получении техуглерода марки S800 осаждаются на металлических швеллерах (каналах) вместе с серой, которая переходит из сырья, а техуглерод П-803 выносятся из реактора в виде аэрозоля, который может быть подвергнут дополнительной очистке от некоторых элементов.

Таким образом, на поверхности техуглерода марок П-803 и S800 содержится различное количество элементов серы и кислорода, что может приводить к функционализации поверхностей при контакте с окружающей средой. Наличие на поверхности наполнителя функциональных групп различной природы может оказывать влияние на кинетику процесса вулканизации резиновых смесей, а также на структуру и плотность образующейся пространственной сетки вулканизата, что, в свою очередь, будет влиять на упругопрочностные и упругодинамические свойства резин. Так, с увеличением содержания кислорода в техуглероде условное напряжение вулканизата при заданной степени удлинения уменьшается (кислород может взаимодействовать с ингредиентами вулканизирующей системы и привести к некоторому снижению концентрации поперечных связей). Прочность при растяжении возрастает с увеличением содержания кислорода в техуглероде [1]. Карбоксильные группы обуславливают кислотность техуглерода и адсорбируют ими оснований. Это приводит к снижению активности ускорителей вулканизации и к замедлению процесса вулканизации. Гидроксильные группы фенольных поверхностных соединений в резинах замедляют процесс старения [3].

Повышенное содержание серы может привести к образованию дополнительных поперечных связей, что в свою очередь оказывает влияние не только на прочностные свойства вулканизатов, но и на их твердость и теплообразование.

При эксплуатации изделий резина, как правило, не подвергается большим деформациям, приближающимся к разрушающим, но в лабораторной практике испытания резины на разрыв применяются очень широко, так как в этих условиях наиболее наглядно проявляются ее специфические свойства.

В табл. 2 представлены результаты исследования упругопрочностных показателей резин.

Таблица 2
Упругопрочностные показатели резин,
содержащих различные марки техуглерода

Марка техуглерода	Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа
Резина на основе СКИ-3+СКД			
П-803	1,1	680	18,0
S800	1,1	645	18,0
Резина на основе БНКС-18АМН			
П-803	3,9	275	8,8
S800	4,3	215	11,6

Из приведенных данных видно, что замена техуглерода марки П-803 на марку S800 в резиновой смеси на основе комбинации каучуков СКИ-3+СКД не оказывает влияния на прочностные показатели вулканизатов: условное напряжение при 100%-ном удлинении для исследуемых резин составляет 1,1 МПа, условная прочность при растяжении – 18,0 МПа. Изменение показателя относительного удлинения при разрыве находится в пределах погрешности, допускаемых ГОСТ для данного измерения.

В резинах на основе каучука БНКС-18АМН замена печного техуглерода марки П-803 на S800 приводит к некоторому увеличению прочностных показателей вулканизатов. Так, условная прочность при растяжении увеличилась на 24% (для образца резины с маркой П-803 – 8,8 МПа, а с маркой S800 – 11,6 МПа), показатель условного напряжения при 100%-ном удлинении увеличился на 10%. Однако следует отметить, что при данной замене техуглеродов наблюдается уменьшение относительного удлинения при разрыве на 28%. Изменение упругопрочностных свойств резин, вероятно, обусловлено различиями в структурах вулканизатов, содержащих разные типы техуглерода.

Динамическое нагружение материала приводит к изменению его физических и механических свойств и накоплению микродефектов в его структуре. Такой процесс называется усталостным разрушением материала, а способность материала противостоять разрушению при динамическом нагружении – усталостной выносливостью. Как правило, резина имеет высокую усталостную выносливость, если она обладает высокой прочностью и малым внутренним трением при воздействии циклических деформаций.

Результаты испытаний образцов резин на основе комбинации каучуков СКИ-3+СКД на сопротивление разрастанию трещин при изгибе представлены на рис. 2.

Исследования свойств резин при температуре испытания 70°C показали, что лучшим сопротивлением разрастанию трещин при знакопеременном изгибе характеризуется резина, содержащая техуглерод марки П-803. Согласно данным элементного анализа поверхности технического углерода исследуемых марок, полученных на сканирующем электронном микроскопе, на поверхности техуглерода марки S800 содержится значительное количество серы по сравнению с маркой П-803. В связи с этим можно предположить, что при использовании техуглерода марки S800 при вулканизации возможно образование дополнительных поперечных связей и, как следствие, возникновение повышенного теплообразования при многократных деформациях за счет внутреннего трения сегментов при воздействии циклических нагрузок.

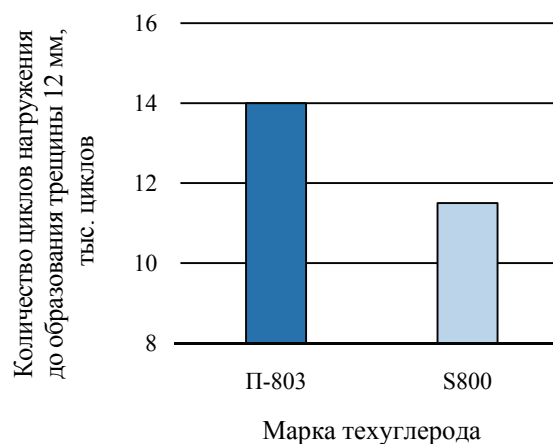


Рис. 2. Изменение сопротивления разрастанию трещин при изгибе резин в зависимости от марки техуглерода

В связи с тем что резинотехнические изделия на основе бутадиен-нитрильного каучука используются в качестве уплотнительных материалов, представляло интерес исследовать влияние технического углерода на сопротивление резин термическому старению при сжатии (рис. 3). Известно [7], что при длительном воздействии нагрузок и высоких температур может происходить перестройка структуры эластомерной матрицы и ухудшение физико-механических свойств. В связи с этим существенное влияние на термостойкость при сжатии резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков будет оказывать структура и плотность вулканизационной сетки, а также соотношение различных типов поперечных связей. Наиболее предпочтительными являются вулканизаты, содержащие моносulfидные и углерод-углеродные связи. Релаксация напряжений серных вулканизатов непердельных каучуков обусловлена в основ-

ном распадом полисульфидных связей. При этом увеличение степени вулканизации обычно повышает термостойкость при сжатии [8].

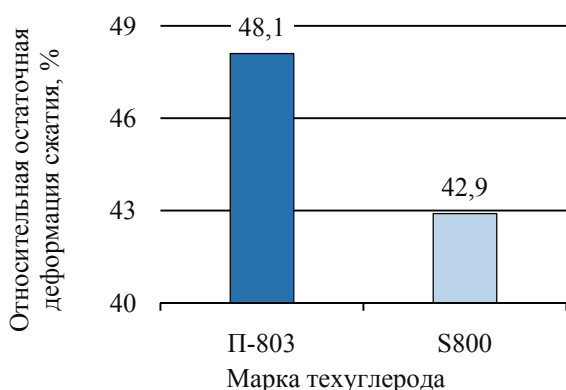


Рис. 3. Изменение относительной остаточной деформации сжатия вулканизата на основе БНКС-18АМН в зависимости от марки техуглерода

В результате проведения исследования по определению стойкости к старению при статической деформации сжатия резин на основе БНКС-18АМН выявлено, что наименьшее значение показателя ООДС наблюдается для резин с техническим углеродом марки S800. Так, при введении в резиновую смесь техуглерода марки П-803 значение ООДС образцов вулканизатов составляет 48,1%, что на 11,0% больше, чем значение данного показателя для образцов, содержащих техуглерод марки S800 (42,9%). Данные изменения могут быть связаны с особенностями природы поперечных связей вулканизационной сетки резин в случае замены техуглерода марки П-803 на исследуемую марку S800.

Твердость – одна из важных физических и эксплуатационных характеристик. Она указывается в большинстве ГОСТов и ТУ на резиновые изделия. Определение твердости широко используется для контроля качества резиновых изделий, поскольку этот показатель зависит как от свойств каучука, так и от соблюдения дозировок вулканизирующей группы, наполнителей и пластификаторов при смешении [1]. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Таблица 3

Твердость резин, содержащих различные марки техуглерода

Эластомерная основа	Марка технического углерода	Твердость, усл. ед. Шор А
СКИ-3+СКД	П-803	52,8
	S800	54,9
БНКС-18АМН	П-803	67,4
	S800	70,6

Из представленных данных видно, что замена техуглерода марки П-803 на исследуемую марку техуглерода S800 увеличивает твердость по Шору А как для вулканизатов на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3+СКД, так и для вулканизатов на основе каучука БНКС-18АМН. Так, для образца на основе СКИ-3+СКД твердость по Шору А увеличилась на 4%, а для образца на основе БНКС-18АМН – на 4,7%. Данный характер изменения свойств, вероятно, обусловлен структурой образующихся поперечных связей при вулканизации, а также влиянием на процесс структурирования функциональных групп и состава используемого техуглерода.

Закключение. Таким образом, результаты исследований влияния технического углерода различных марок на комплекс свойств резин показали, что применение техуглерода марки S800 взамен марки П-803 оказывает наибольшее влияние на упругопрочностные и упругодеформационные свойства вулканизатов на основе каучука БНКС-18АМН. В данном случае введение техуглерода марки S800 способствует увеличению условной прочности при растяжении в 1,32 раза, твердости – на 3 усл. ед., снижению относительной остаточной деформации сжатия – на 11%. В ходе исследований установлено, что для резин на основе каучуков общего назначения целесообразно применение техуглерода марки S800 в резинотехнических изделиях, эксплуатируемых в статических условиях, в связи с ухудшением динамических свойств вулканизатов в результате замены техуглерода марки S800 на марку П-803.

Литература

1. Корнев А. Е. Технология эластомерных материалов: учебник. М.: ИСТЕК, 2009. 502 с.
2. Орлов В. Ю., Комаров А. М., Ляпина Л. А. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Изд-во Александр Рутман, 2002. 512 с.
3. Ивановский В. И. Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск: ОАО «Техуглерод», 2004. 228 с.
4. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. 871 с.
5. Гюльмисарян Т. Г., Гилязетдинов Л. П. Сырье для производства углеродных печных саж. М.: Химия, 1975. 159 с.

6. Цеханович М. С. Производство технического углерода и охрана окружающей среды // Сб. матер. всесоюзн. совещ. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. С. 20–23.
7. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.
8. Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.

References

1. Kornev A. Ye. *Tehnologiya elastomernyih materialov: uchebnik* [Technology of elastomeric materials: Textbook]. Moscow, ISTEK Publ., 2009. 502 p.
2. Orlov V. Yu., Komarov A. M., Lyapina L. A. *Proizvodstvo i ispolzovanie tehnikeskogo ugleroda dlya rezin* [Production and use of technical carbon for rubbers]. Yaroslavl', Alexander Rutman Publ., 2002. 512 p.
3. Ivanovskij V. I. *Tehnicheskij uglerod. Processy i apparaty* [Carbon black. Processes and devices]. Omsk, ОАО "Техуглерод", 2004. 228 p.
4. Shutilin Yu. F. *Spravochnoe posobie po svojstvam i primeneniyu elastomerov* [The handbook on properties and application of elastomers]. Voronezh, Voronezh. State Technol. Akad. Publ., 2003. 871 p.
5. Gyulmisaryan T. G., Gilyazetdinov L. P. *Syr'e dlya proizvodstva uglerodnyh pechnyh sazhd* [Raw materials for production of oven carbon]. Moscow, Chemistry Publ., 1975. 159 p.
6. Tsekhanovich M. S. Production of technical carbon and environmental protection. *Sbornik materialov Vsesoyuznogo soveshchaniya* [Collection of materials of all-Union meeting]. Moscow, TSNIITeneftkhim Publ., 1987, pp. 20–23 (In Russian).
7. Doncov A. A. *Processy strukturirovaniya elastomerov* [Process of structuring elastomers]. Moscow, Himija Publ., 1978. 288 p.
8. Fedyukin D. L., Makhlis F. A. *Tekhnicheskije i tekhnologicheskie svojstva rezin* [Technical and technological properties of rubbers]. Moscow, Chemistry Publ., 1985. 240 p.

Информация об авторах

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Касперович Андрей Викторович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andkasp@belstu.by

Information about the authors

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Assistant 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: shashok@belstu.by

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Kasperovich Andrey Victorovich – PhD (Engineering), Assistant 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: andkasp@belstu.by

Поступила 16.02.2016