

УДК 678.046

Ж. С. Шашок¹, Е. П. Усс¹, О. А. Кротова¹, Н. В. Круглик²¹Белорусский государственный технологический университет²ЗАО «Амкодор-Эластомер»**СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ВОЛОКНИСТЫМИ МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ**

Исследовано влияние волокнистых модифицирующих добавок на технологические свойства наполненных резиновых смесей и технические показатели вулканизатов на основе каучуков БНКС-28 АН и БНКС-18 АМН, содержащих полужелативную вулканизующую систему и комбинацию активного и полужелативного марок технического углерода. В качестве модифицирующих добавок использовались волокна ВАИ-2, ВАИ-3К и ВАИ-3Ж, которые различались типом исходного сырья и окраской. Определены зависимости изменения вязкости по Муни, кинетических параметров процесса вулканизации, упруго-прочностных свойств эластомерных композиций, а также стойкости резин к воздействию повышенных температур от природы и дозировки волокнистых добавок.

Установлены тип и дозировка волокнистых модифицирующих добавок, способствующие улучшению технологических свойств наполненных резиновых смесей и технических характеристик вулканизатов. Выявлено, что введение в резиновые смеси даже небольшого количества волокна ВАИ-3Ж приводит к снижению вязкости по Муни эластомерных композиций и сокращению времени достижения оптимальной степени вулканизации, что позволит уменьшить энергозатраты при производстве резинотехнических изделий. Кроме того, вулканизаты с ВАИ-3Ж характеризуются повышенной стойкостью к тепловому старению и обладают наименьшими значениями остаточной деформации при сжатии.

Ключевые слова: эластомерная композиция, волокнистая добавка, вязкость, кинетика вулканизации, упруго-прочностные свойства.

Zh. S. Shashok¹, E. P. Uss¹, O. A. Krotova¹, N. V. Kruglik²¹Belarusian State Technological University²JSC "Amkodor-Elastomer"**PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS WITH FIBROUS THE MODIFYING ADDITIVES**

Influence of the fibrous modifying additives on technological properties of the filled rubber mixes and technical parameters of vulkanizate on the basis of BNKS-28 AN and BNKS-18 AMN rubbers containing the semi-effective vulcanizing system and a combination active and semi-active technical carbon of brands are investigated. VAI-2, VAI-3K and VAI-3Zh fibers which differed in type of initial raw materials and coloring were used as the modifying additives. Tests to determine the dependency of the change of Mooney viscosity, kinetic parameters of process of vulcanization, elastic and strength properties of elastomeric compositions and also resistance of rubbers to influence of the increased temperatures by nature and dosages of fibrous additives are carried out.

The type and dosage of the fibrous modifying additives promoting improvement of technological properties of the filled rubber mixes and technical characteristics of vulkanizate are established. It was found that introduction to rubber mixes even a small amount VAI-3Zh fiber leads to decrease of Mooney viscosity of elastomeric compositions and to reduction of time of achievement of optimum degree of vulcanization that will allow to reduce energy consumption by production of rubber products. Besides, rubber with VAI-3Zh are characterized by the increased resistance to thermal aging and have the smallest values residual deformation at compression.

Key words: elastomeric composition, fibrous additive, viscosity, kinetics of vulcanization, elastic and strength properties.

Введение. Эластомеры, обладая такими уникальными свойствами, как эластичность, низкая остаточная деформация, высокая тепло- и морозостойкость, имеют определенные ограничения в применении, связанные с их недостаточной прочностью и жесткостью. Одним из

решений данной проблемы является усиление эластомерной матрицы волокнами. В качестве армирующих волокнистых наполнителей используются волокна (различной природы и длины резки), нити, жгуты и ровинги (жгуты), ленты, шнуры, ткани, плетеные полотна,

трикотажные полотна, нетканые полотна, бумага и другие [1–3].

Пространственное расположение волокон и нитей в различных волокнистых структурах обычно отличается от прямолинейного и отклоняется от направления действия механических нагрузок в готовом композите или изделии. Это приводит к появлению трансверсальных и сдвиговых напряжений в направлениях, приводящих к возможному нарушению адгезионного контакта между волокнами и матрицей (связующим). Важно, чтобы эти напряжения не превышали уровень адгезионного контакта (при сдвиге или отрыве), что может инициировать локальное разрушение и привести к снижению механических свойств композита. Таким образом, выбор структуры армирующего волокнистого наполнителя является весьма важным, поскольку он во многом определяет степень реализации механических свойств волокон или нитей в готовом композите. В композитах при их нагружении расположение волокон изменяется незначительно, хотя они деформируются вплоть до разрушения композита. В отличие от композитов в готовых текстильных материалах, вследствие лабильности их структуры, волокна и нити существенно меняют свое расположение, ориентируясь в направлении максимальных действующих нагрузок. Влияние длины волокон на свойства композитов существенно, но только до длины, составляющей несколько критических размеров. Таким образом, достижение необходимых механических свойств композитов при длинах волокон порядка нескольких миллиметров уже преимущественно зависит от их механических свойств и расположения в волокнистом армирующем наполнителе по отношению к действующим внешним нагрузкам [4–6].

Наиболее важными факторами, определяющими свойства вулканизатов, армированных короткими волокнами, является их размер, соотношение длины к диаметру, сохранение этих размеров в процессе смешения, степень адгезии и содержание волокна в резиновой матрице [7]. Органические волокна, не подвергшиеся специальной обработке, очень трудно диспергируются в смесях эластомеров, то же можно сказать и о волокнах с фактором формы больше 250. Волокна с фактором формы меньше 40 в процессе приготовления смеси проявляют сходство с порошкообразными наполнителями [8]. В процессе приготовления и обработки резиновых смесей волокна обнаруживают тенденцию к ориентации вдоль направления течения [9], что обуславливает создание ориентированных макроструктур, от характера которых и их изменения при деформации зависят свойства

резин и долговечность изделий. Ориентация волокон приводит к анизотропии свойств материала, благодаря чему в одном материале можно получить сочетание жесткости и гибкости. Отмечают [10], что примерное значение глубины ориентирующего эффекта коррелирует со значениями плотности энергии когезии: чем меньше разница между энергиями когезии матрицы и волокна, тем выше ориентирующий эффект волокнистого наполнителя.

Основная часть. Целью данной работы являлось определение влияния волокнистых добавок на технологические свойства резиновых смесей и технические показатели вулканизатов.

В качестве объектов исследования использовалась эластомерная композиция на основе комбинации каучуков БНКС-28 АН и БНКС-18 АМН, в которую вводились разные типы и дозировки волокон. Резиновая смесь на основе каучуков специального назначения содержала полужесткую вулканизирующую систему и комбинацию (активного и полуактивного) марок технического углерода N220 + N772 (30,0 + 85,0 мас. ч. соответственно). В качестве модифицирующих добавок использовались волокна ВАИ-2, ВАИ-3К, ВАИ-3Ж, которые различались типом исходного сырья и окраской. Техническими требованиями для волокон:

- влажность – не более 14,0%;
- потери вещества при прокаливании волокон при температуре 400°C в течение 30 мин – не более 14,0%;
- в волокне не допускается наличие посторонних механических примесей и предметов, смещение по сырьевому составу, грязь.

Волокна вводились в дозировках 1,00 и 2,00 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцом сравнения являлась эластомерная композиция, не содержащая добавки.

Вязкость по Муни определялась на вискозиметре MV2000, испытания проводили по ГОСТ Р 54552–2011 и ASTM D1646–07; показатели кинетики вулканизации – на реометре ODR2000 в соответствии с ГОСТ 12535–84; стойкость образцов к термическому старению в воздушной среде оценивалась по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении после выдержки их в термостате при температуре $(125 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (72 ± 1) ч, испытания проводились по ГОСТ 9.024–74; определение стойкости образцов резин к термическому старению при статической деформации сжатия (ОДС) в среде воздуха при 100°C в течение 24 ч осуществлялось в по ГОСТ 9.029–74.

Определение реологических свойств резиновых смесей осуществлялось с использованием ротационной вискозиметрии. В данном случае

образец материала подвергается сдвигу с постоянной скоростью в тонком кольцевом слое. Вращающий момент, возникающий в образце, пропорционален вязкости полимера. Для оценки вулканизационных свойств резиновых смесей используется реометрическая кривая, полученная на реометре и дающая информацию о продолжительности индукционного периода вулканизации, продолжительности вулканизации до достижения оптимума, плато вулканизации. Результаты исследования влияния различных добавок волокон на вязкостные характеристики и на кинетические параметры вулканизации резиновых смесей приведены в табл. 1.

На основании экспериментальных данных выявлено, что вязкость по Муни для образцов со всеми модифицирующими волокнами имеет меньшее значение (на 8,10–15,40%), чем для резиновой смеси, не содержащей исследуемые добавки (78,7 усл. ед. Муни). Минимальные значения вязкости по Муни резиновых смесей установлены при введении волокон ВАИ-2 (66,6 усл. ед. Муни). В тоже время выявлено, что с увеличением дозировки добавок ВАИ-3К и ВАИ-3Ж вязкость резиновых смесей незначительно повышается. Характер изменения реологических свойств композиций возможно связан с ориентацией волокон при их введении в эластомерную матрицу и оказываемым ими влиянием на перемещение сегментов макромолекул при действии сдвиговых деформаций.

Определение кинетики вулканизации имеет большое значение в производстве резиновых изделий. Основным из показателей является время достижения оптимума вулканизации (t_{90}). При определении данного показателя установлено, что введение волокон в резиновые смеси оказывает незначительное влияние на время достижения оптимальной степени вулканизации (t_{90} изменяется от 2,00 до 6,50%). Минимальное (6,2 мин) и максимальное (7,4 мин) значения оптимального времени вулканизации выявлены при введении 1,00 и 2,00 мас. ч. волокон ВАИ-3Ж. Изменение

кинетики вулканизации резиновых смесей, вероятно, может быть связано с распределением волокон в объеме эластомерной композиции и особенностями поверхности волокон. На поверхности волокон могут содержаться функциональные группы различной природы, которые способны окисляться при повышенной температуре или участвовать во взаимодействии с компонентами вулканизационной системы.

В процессе эксплуатации изделия подвергаются воздействию напряжений, как правило, значительно меньше критических. Такие напряжения резина может выдерживать значительное время в зависимости от ее структуры и состава, а также от скорости и величины деформации, температуры и других факторов, но с течением времени резина теряет прочность и разрушается [11]. Условная прочность при растяжении определяется при разработке новых рецептур резиновых изделий, определении оптимума вулканизации резиновых смесей, для контроля качества серийных резин и каучуков, для оценки таких свойств резин, как температуростойкость, стойкость резин к тепловому старению и агрессивным средам и т. д. Неоднородность структуры приводит к концентрации напряжений на микродефектах и возникновению очага разрушения, дальнейший рост которого ведет к разрыву образца. В табл. 2 представлены результаты исследований упруго-прочностных показателей резин с модифицирующими волокнами.

Резины обладают характерным свойством – сохранение прочности материала при значительных удлинениях. На основании экспериментальных данных установлено, что при введении в эластомерную композицию 1,00 мас. ч. модифицирующих волокон ВАИ-3К и ВАИ-2 относительное удлинение при разрыве (ϵ_r) не изменяется по сравнению с резиной без добавок (225%). В то же время у резин, содержащих 2,00 мас. ч. волокон этих типов, данный показатель уменьшается на 15,56–17,78%.

Таблица 1

Вязкость по Муни и кинетические параметры вулканизации исследуемых резиновых смесей

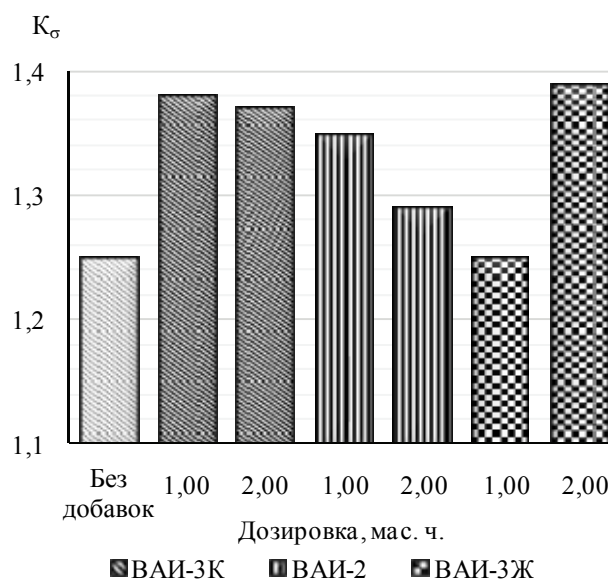
Показатель	Резиновая смесь						
	Без добавок	Волокна и их дозировки, мас. ч.					
		ВАИ-3К		ВАИ-2		ВАИ-3Ж	
		1,00	2,00	1,00	2,00	1,00	2,00
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	78,7	68,6	72,3	66,8	66,6	68,7	69,2
Минимальный крутящий момент (ML), дН · м	8,1	7,1	7,1	7,4	7,7	7,4	7,91
Максимальный крутящий момент (MH), дН · м	26,8	23,6	24,7	24,9	25,2	26,3	24,0
Время увеличения минимального крутящего момента на 2 ед. (ts_2), мин	3,1	2,9	2,7	2,8	2,8	2,6	2,9
Время достижения оптимума вулканизации (t_{90}), мин	6,6	6,9	6,2	6,7	6,4	6,2	7,4
Скорость вулканизации (Rh), дН · м/мин	9,8	8,4	10,0	9,5	9,7	10,9	8,3

Таблица 2
Упруго-прочностные свойства резин
с модифицирующими волокнами

Тип волокон	Дозировка волокон, мас. ч.	Относительное удлинение при разрыве ε_p , %	Условная прочность при растяжении f_p , МПа
Без добавки	–	225,0	11,3
ВАИ-2	1,00	225,0	9,9
	2,00	185,0	9,4
ВАИ-3Ж	1,00	195,0	11,4
	2,00	185,0	9,8
ВАИ-3К	1,00	225,0	9,6
	2,00	190,0	10,1

Снижение показателя, вероятно, связано с природой и структурными особенностями волокна, поскольку наличие данной модифицирующей добавки в объеме резины может приводить к образованию дефектов структуры. Наименьшее значение ε_p выявлено для образцов с 1,00 мас. ч. ВАИ-3Ж – 170%. Определено, что при введении всех типов волокон значения условной прочности при растяжении уменьшаются на 10,62–16,81% по сравнению с образцами без добавок, исключением является эластомерная композиция, содержащая 1,00 мас. ч. модифицирующих волокон ВАИ-3Ж.

При действии на эластомеры повышенной температуры происходит сшивание и деструкция макромолекул, деполимеризация, изменение степени насыщенности, выделение летучих продуктов, а на воздухе – также окисление, образование карбонильных и других кислородсодержащих групп. Характер и скорость этих процессов зависят от типа каучука, состава резиновой смеси, температуры [12]. На основании полученных результатов определения упруго-прочностных свойств вулканизатов после теплового старения были рассчитаны коэффициенты стойкости к старению по условной прочности при растяжении (рисунок). Из представленных данных видно, что введение волокон в эластомерные композиции способствует повышению стойкости резин к воздействию повышенной температуры. В данном случае вулканизаты, содержащие ВАИ-3К (в дозировках 1,00 и 2,00 мас. ч.) и ВАИ-3Ж (в дозировке 2,00 мас. ч.) характеризуются наибольшей теплостойкостью. Значение коэффициента стойкости для данных резин составляет 1,39 – для композиций с ВАИ-3Ж и 1,38, 1,37 – для композиций с ВАИ-3К. Применение в составе резин данных типов волокон, вероятно, оказывает влияние на протекание термоокислительных процессов, препятствуя разрушению поперечных связей и сохранению прочности вулканизатов при тепловом старении.



Коэффициент стойкости к тепловому старению резин по условной прочности при растяжении (K_σ)

Одним из основных показателей, определяющих герметизирующую способность уплотнений, является упругое восстановление после заданной деформации или остаточная деформация при сжатии (ОДС). Для резиновых уплотнителей этот показатель считается удовлетворительным, если он составляет менее 30%.

Результаты испытаний образцов резины с модифицирующими волокнами приведены в табл. 3.

Анализ результатов испытаний показал, что введение модифицирующих волокон в эластомерные композиции незначительно изменяет значения относительной остаточной деформации сжатия. Так, для образца без добавок данный показатель равен 24,27%, а для резин с волокнами находится в пределах от 20,65 до 24,83%. Исключением является образец, содержащий 1,00 мас. ч. волокна типа ВАИ-3Ж, значение ОДС уменьшилось на 14,92% по сравнению с значением показателя для образца без добавок.

Таблица 3
Значения относительной остаточной деформации сжатия резин с модифицирующими волокнами

Тип волокон	Дозировка волокон, мас. ч.	Относительная остаточная деформация сжатия, %
Без добавки	–	24,27
ВАИ-2	1,00	23,28
	2,00	23,82
ВАИ-3Ж	1,00	20,65
	2,00	24,11
ВАИ-3К	1,00	24,83
	2,00	23,72

В ходе исследования относительной остаточной деформации сжатия выявлено, что введение волокон типа ВАИ-2 и ВАИ-3Ж в дозировке 1,00 мас. ч. в большей степени снижает данный показатель (на 4,08–14,92%), чем введение волокон этих типов в дозировке 2,00 мас. ч. (на 0,66–1,85%). Следует отметить, что результаты испытаний для образцов, содержащих волокна ВАИ-3К, имеют противоположный характер, так как увеличение дозировки с 1,00 до 2,00 мас. ч. приводит к снижению значений ОДС.

Заключение. Таким образом, результаты исследования влияния волокнистых модифицирующих добавок на свойства эластомерных

композиций показали, что наилучшим комплексом свойств обладают резиновые смеси и резины, содержащие волокна ВАИ-3Ж. Применение добавок данного типа в минимальной дозировке позволяет снизить вязкость по Муни резиновых смесей и провести корректировку режима вулканизации за счет сокращения времени достижения оптимальной степени вулканизации. Это позволит уменьшить энергозатраты при формовании и изготовлении резинотехнических изделий. Анализ полученных данных показал, что резины, содержащие волокна ВАИ-3Ж, обладают повышенной стойкостью к тепловому старению и наименьшими значениями остаточной деформации при сжатии.

Литература

1. Озерова Н. В. Утилизация текстильных отходов. Экономика природопользования и природоохраны // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: материалы V Междунар. науч.-практ. конф. Пенза. 2002. С. 210.
2. Пугачева И. Н., Никулин С. С. Применение отходов текстильных промышленности для получения порошкообразных наполнителей // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 5. С. 104–105.
3. Horrocks A. R., Anand S. C. Handbook of technical textiles. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2004. 559 p.
4. Куцевич К. Е. Клеевые препреги и углекомпози́ты на их основе: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09. Москва, 2004. 101 с.
5. Габибуллаев И. Д., Ионов Н. В. Об ориентационном упорядочивании в композициях эластомер-короткие волокна // Каучук и резина. 2001. № 4. С. 19–21.
6. Kondo Y. Mechanical properties of fibers under natural rubbers using surface-modified PET fibers EB irradiation // Appl. Polym. Sci. 2009. № 5. P. 2548–2590.
7. Несиоловская Т. Н., Соловьев Е. М., Захаров Н. Д. Исследование влияния измельченных волокон на свойства резин, наполненных активным техуглеродом // Производство шин, РТИ и АТИ. 1983. № 6. С. 18–20.
8. Луцкий М. С., Фридман И. Д. Реологические свойства эластомеров, наполненных стекловолокном // Каучук и резина. 1978. № 1. С. 10–11.
9. Moghe S. R. Mechanical properties of short-fiber-elastomer composites // Rubber Chemistry and Technology. 1976. № 5. P. 1160–1166.
10. Габибуллаев И. Д., Ионов Н. В. О структурной единице в композициях эластомер – короткие волокна // Каучук и резина. 2000. № 1. С. 46.
11. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
12. Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.

References

1. Ozerova N. V. Recycling of textile waste. Economics of natural resources and conservation. *Materialy V mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Kompozitsionnye stroitel'nye materialy. Teoriya i praktika"* [Materials of V International Scientific and Practical Conference "Composite materials. Theory and practice"]. Penza, 2002, p. 210 (In Russian).
2. Pugacheva I. N., Nikulin S. S. The use of waste textile industry to obtain a powdery fillers. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Bulletin of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology], 2012, vol. 55, no. 5, pp. 104–105 (In Russian).
3. Horrocks A. R., Anand S. C. Handbook of technical textiles. Cambridge, Woodhead Publishing Ltd., 2004. 559 p.
4. Kutsevich K. E. *Kleevye prepregi i uglekompozity na ikh osnove*. Dis. kand. tekhn. nauk [Adhesive prepregs and uglekompozitov based on them. Cand. of techn. sci.]. Moscow, 2004. 101 p.

5. Gabibullaev I. D., Ionov N. V. About the orientational ordering in the compositions of elastomer-short fibers. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2001, no. 4, pp. 19–21 (In Russian).
6. Kondo Y. Mechanical properties of fibers under natural rubbers using surface-modified PET fibers EB irradiation. *Appl. Polym. Sci.*, 2009, no. 5, pp. 2548–2590.
7. Nesiolovskaya T. N., Solov'yev E. M., Zakharov N. D. Study of the effect of chopped fibers on the properties of rubbers filled with active carbon black. *Proizvodstvo shin, RTI i ATI* [The production of tires, rubber and asbestos products], 1983, no. 6, pp. 18–20 (In Russian).
8. Lutskiy M. S., Fridman I. D. Rheological properties of elastomers filled with glass. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1978, no. 1, pp. 10–11 (In Russian).
9. Moghe S. R. Mechanical properties of short-fiber-elastomer composites. *Rubber Chemistry and Technology*, 1976, no. 5, pp. 1160–1166.
10. Gabibullaev I. D., Ionov N. V. Structural unit in the compositions of elastomer – short fibers. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2000, no. 1, pp. 46 (In Russian).
11. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Khlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, RosZITLP Publ., 2003. 276 p.
12. Feduykin D. L., Makhlis F. A. *Tekhnicheskie i tekhnologicheskie svoystva rezin* [Technical and technological properties of rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 240 p.

Информация об авторах

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

Кротова Ольга Александровна – ассистент кафедры аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Круглик Наталья Владимировна – начальник технологического отдела. ЗАО «Амкодор-Эластомер» (222750, Минская обл., Дзержинский р-н, Фанипольский с/с, 22, Республика Беларусь). E-mail: natakru13@mail.ru

Information about the authors

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Assistant, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Krotova Olga Aleksandrovna – Assistant, the Department of Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Kruglik Natalya Vladimirovna – Head of the Technological Department. JSC “Amkodor-Elastomer” (222750, Minsk region, Dzerzhinsk district, Fanipol village council, 22, Republic of Belarus). E-mail: natakru13@mail.ru

Поступила 23.10.2017