

УДК 678.046

Е. П. Усс, Ж. С. Шашок, А. В. Касперович, О. А. Кротова
Белорусский государственный технологический университет

**ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ОЛИГОМЕРНЫХ СРЕДАХ**

Исследовано влияние низкомолекулярных полиэтиленоксидов с молекулярными массами 400 (ПЭО 400) и 4000 (ПЭО 4000) на эксплуатационные характеристики резин на основе каучуков общего назначения. Образцом сравнения являлись немодифицированные эластомерные композиции, полностью вулканизированные в прессе при температуре $(142 \pm 2)^\circ\text{C}$. Установлено, что модифицирование резин в ПЭО 400 позволяет увеличить стойкость вулканизатов на основе СКИ-3+СКД к воздействию повышенных температур в среде воздуха. Выявлено снижение в 1,16–1,45 раз показателя относительной остаточной деформации сжатия при модифицировании композиций в среде полиэтиленоксидов независимо от их молекулярных характеристик. Это может быть обусловлено влиянием полиэтиленоксидов, обладающих поверхностно-активными свойствами, на процесс окончательного формирования сетчатой структуры и природы образующихся поперечных связей образцов. Показано, что после модифицирования как в среде ПЭО 400, так и в среде ПЭО 400+ПЭО 4000 значение показателя сопротивления истиранию возрастает для резин на основе комбинации каучуков СКС-30-АРКМ-15+СКД в 1,04–1,27 раз. Установлено повышение сопротивления истиранию исследуемых резин при увеличении времени модифицирования в различных олигомерных средах. Определено, что применение более высокомолекулярных фракций полиэтиленоксидов в качестве модифицирующей среды не оказывает существенного влияния на показатель износостойкости исследуемых образцов резин.

Ключевые слова: эластомерная композиция, модификация, полиэтиленоксид, теплостойкость, износостойкость, относительная остаточная деформация сжатия.

E. P. Uss, Zh. S. Shashok, A. V. Kasperovich, O. A. Krotova
Belarusian State Technological University

**PERFORMANCE PROPERTIES OF RUBBER MODIFIED
IN OLIGOMER MEDIA**

The influence of low molecular polyethylene oxides with molecular weights of 400 (PEO 400) and 4000 (PEO 4000) on performance properties of rubbers based on general-purpose rubbers is investigated. An example of comparison was unmodified elastomeric compositions, completely vulcanized in the press at temperature of $(142 \pm 2)^\circ\text{C}$. It is established that modification of rubber in PEO 400 allows to increase the resistance of vulcanizates based on SRI-3 + BR to elevated temperatures in the air. A decrease in the relative compression set by modification of compositions in the polyethylene oxide, regardless of their molecular characteristics, by 1.16–1.45 times is revealed. It may be caused by influence of polyethylene oxides with surface-active properties on the final formation of cross-linked structure and the nature of cross links in the samples. It is shown that after modification in the environment of PEO 400 and PEO 400+PEO 4000 the value of the abrasion resistance index increases for rubbers based on combination of SBR-30-ARKM-15+BR by 1.04–1.27 times. The increase in abrasion resistance of the studied rubbers with increasing modification time in various oligomer media is established. It is determined that the use of higher molecular weight fractions of polyethylene oxides as a modifying environment does not have a significant impact on tear resistance of the studied rubber samples.

Key words: elastomeric composition, modification, polyethylene oxide, heat resistance, tear resistance, compression set.

Введение. Для получения резин с новыми свойствами или повышенного качества перспективным направлением является использование в эластомерных композициях олигомерных добавок различного строения [1]. Известно [2, 3], что многие олигомеры являются добавками полифункционального действия. Например, олигоэфиракрилаты являются пластификаторами при переработке и усиливающими на-

полнителями в вулканизированной композиции; олигоэтилены облегчают переработку смесей и защищают резины от озонного растрескивания; олигоэтиленкарбоновые кислоты и олигоалкиленгликоли не только понижают вязкость резиновых смесей, но и воздействуют на сшивание каучука, повышая эффективность использования вулканизирующих систем [2, 3]. Перспективным направлением является применение в про-

изготовлении резиновых изделий олигомерных сред с функциональными группами, которые использовались бы еще в качестве компонентов смазки [1, 4]. Среди вышеописанных олигомеров данному требованию удовлетворяют насыщенные сложные и простые полиэферы [1].

Наибольшее распространение среди представителей простых полиэфиров получили полиэтиленоксиды (ПЭО). Полиэтиленоксиды, обладающие свойствами поверхностно-активных веществ (ПАВ), используются в составе рецептов резиновых смесей. Причем эффективность действия полиэтиленоксидов как ПАВ в эластомерных композициях прежде всего зависит от их молекулярной массы и полярности каучука. Так, ПЭО находит применение в качестве активатора вулканизации, диспергатора светлых наполнителей, полярного агента, обеспечивающего повышение температуры профиля при прохождении через микроволновой поток в СВЧ-линиях [5]. В связи с тем, что в рецептурах эластомерных композиций низкомолекулярные полиэтиленоксиды проявляют полифункциональное действие, например, активатора вулканизации, диспергатора наполнителей, пластификатора, регулирующего реологические и релаксационные свойства эластомеров, делает перспективным их применение в качестве жидкофазной среды для осуществления модифицирования эластомерных материалов.

Основная часть. Целью данной работы являлось исследование влияния низкомолекулярных полиэтиленоксидов, с различными характеристиками, на эксплуатационные свойства резин на основе каучуков общего назначения.

Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, предназначенные для производства резиновых виброизоляторов для автотракторной техники. Наполненные композиции на основе комбинации синтетических бутадиен-стирольного и полибутадиенового каучуков нашли применение в производстве резинотехнических изделий повышенной износостойкости. Образцом сравнения являлись немодифицированные образцы композиций на основе каучуков общего назначения, полностью свулканизованные в прессе при температуре $(142 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Модифицирование исследуемых эластомерных композиций в олигомерной среде осуществляли следующим образом: вначале образцы вулканизовали в прессе при температуре $(142 \pm 2)^\circ\text{C}$ до достижения минимальной степени вулканизации, при которой достигалась необходимая каркасность и монолитность образ-

цов. Кроме того, создание такой редкосетчатой структуры образцов будет оказывать существенное влияние на характер диффузии олигомерных молекул в поверхностные слои эластомерных материалов. После вылежки образцы выдерживали в ненапряженном состоянии в среде олигомерного модификатора при температуре $(140 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение $((30-90) \pm 0,5)$ мин. В качестве модификаторов были выбраны низкомолекулярные полиэтиленоксиды с молекулярными массами 400 (ПЭО 400) и 4000 (ПЭО 4000). Полиэтиленоксид 400 представляет собой бесцветную вязкую жидкость, а полиэтиленоксид 4000 – воскообразные чешуйки белого цвета [10]. Для обеспечения необходимых вязкостно-температурных характеристик модификаторов применяли индивидуальный полиэтиленоксид 400 и его комбинацию с полиэтиленоксидом 4000.

Изменение деформационно-прочностных характеристик образцов после термического старения в среде воздуха при температуре $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (72 ± 1) ч определяли с помощью разрывной машины Тензометр Т 220 DC в соответствии с ГОСТ 9.024-74. Способность вулканизатов сохранять эластические свойства после старения в сжатом состоянии оценивали по величине относительной остаточной деформации сжатия (ООДС) в соответствии с ГОСТ 9.029-74 в течение $(24 \pm 0,5)$ ч при температурах $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ для резин на основе комбинации каучуков СКИ-3+СКД. Определение сопротивления резин на основе СКС-30-АРКМ-15+СКД истиранию при скольжении проводилось на машине МИ-2 согласно ГОСТ 426-77.

Под влиянием кислорода и тепла в резине развиваются окислительные процессы, являющиеся главной причиной теплового старения резин. Окисление каучуков и резин представляет собой цепной радикальный процесс с вырожденными разветвлениями. Тепловое старение большинства резин на основе синтетических каучуков характеризуется резким структурированием материала, снижением эластичности и увеличением жесткости. В то же время в резинах на основе натурального каучука, а также синтетического полиизопрена и бутилкаучука преобладающим является процесс деструкции, выражающийся в уменьшении напряжения при удлинении и сопротивлении разрыву, а также в увеличении остаточной деформации [6]. На рис. 1–2 представлены зависимости изменения показателя относительного удлинения при разрыве резин на основе каучуков общего назначения от времени модифицирования и типа модифицирующей среды.

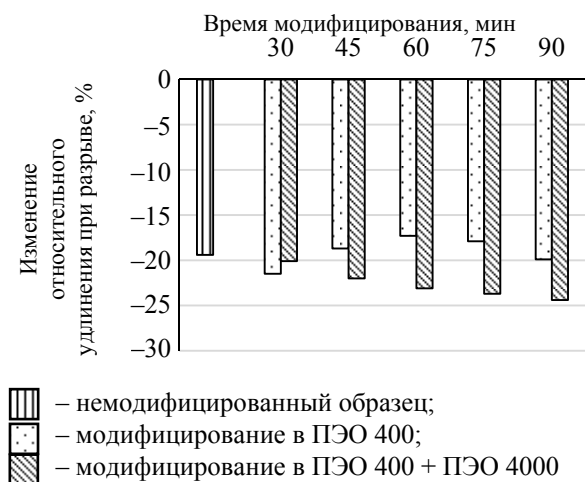


Рис. 1. Зависимость изменения относительного удлинения при разрыве резин на основе SKI-3+СКД от времени модифицирования и модифицирующей среды

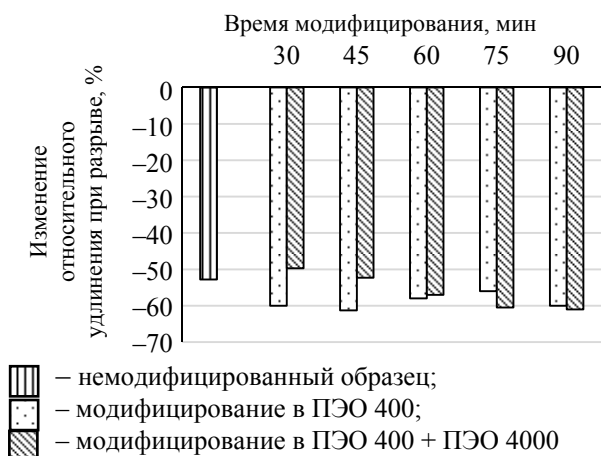


Рис. 2. Зависимость изменения относительного удлинения при разрыве резин на основе SKC-30-APKM-15+СКД от времени модифицирования и модифицирующей среды

Анализ данных показал, что модифицированные вулканизаты на основе комбинации каучуков SKC-30-APKM-15+СКД более подвержены тепловому старению по сравнению с немодифицированным образцом. При этом наибольшее снижение стойкости к воздействию повышенных температур выявлено для образца резины, модифицированного в среде ПЭО 400. Определено, что в случае модифицирования образцов в комбинированной среде с увеличением времени выдержки теплостойкость резин ухудшается. Следует отметить, что при времени модифицирования 30–45 мин показатель стойкости находится на уровне образца сравнения. Так, изменение показателя относительного удлинения при разрыве для немодифицированного образца равно $-52,8\%$, а для модифицированного в течение 30–45 мин составляет $-49,7$ и

$-53,3\%$ соответственно. В то же время влияние модифицирования на стойкость к тепловому старению у образцов на основе комбинации каучуков SKI-3+СКД неоднозначно. Установлено, что образец, модифицированный в среде ПЭО 400, имеет большую стойкость к термическому старению, по сравнению с немодифицированным образцом. В данном случае изменение показателя относительного удлинения при разрыве после старения в воздушной среде для образца, модифицированного в ПЭО 400 в течение 60 мин, составляет $-17,3\%$, а для образца сравнения $-19,4\%$. Однако модифицирование в комбинированной среде приводит к некоторому снижению стойкости резин на основе SKI-3+СКД к воздействию повышенных температур. Такой характер изменения свойств исследуемых резин может быть обусловлен микроструктурой эластомерных матриц, характером диффузионных процессов олигомерных модификаторов на стадии модифицирования, их совместимостью с полимером, а также изменением густоты, количества дефектов в образующейся пространственной сетке и природы поперечных связей в результате воздействия среды на процесс вулканизации. Таким образом, результаты исследований показали, что модифицирование только в среде ПЭО 400 позволяет получать резины на основе SKI-3+СКД более стойкие к воздействию повышенных температур в среде воздуха по сравнению с немодифицированным образцом.

Остаточные деформации необходимо определять после полного завершения медленных процессов восстановления структуры при самопроизвольном восстановлении прежних формы и размеров образцов. Остаточные деформации проявляются в разнашиваемости изделий, эксплуатирующихся в условиях нагружения. Это – отрицательное явление, особенно опасное для цельнорезиновых деталей типа амортизаторов или уплотнителей [7]. В связи с этим определение показателя относительной остаточной деформации сжатия (ООДС) эластомерных композиций на основе комбинации SKI-3+СКД представлялось актуальным. В табл. 1 приведены данные исследования влияния типа модифицирующей среды на показатель ООДС исследуемых резин.

Анализ полученных данных показал, что модифицирование в среде полиэтиленоксидов независимо от их молекулярных характеристик приводит к снижению показателя ООДС по сравнению с немодифицированным образцом. Наиболее низкие значения показателя выявлены при модифицировании образцов в среде ПЭО 400. В данном случае показатель ООДС образцов модифицированных резин более чем в

1,36 раза ниже, чем у образца сравнения. Для образцов, модифицированных в комбинированной среде, снижение показателя составляет 1,16–1,45 раза. Установлено, что с увеличением времени модифицирования в среде ПЭО 400 от 30 до 90 мин показатель ООДС резин уменьшается от 14,5 до 10,4%. Однако в случае применения комбинации ПЭО 400 и ПЭО 4000 зависимость изменения показателя ООДС от времени выдержки в олигомерной среде имеет экстремальный характер с минимальным значением, равным 13,6%, при времени 60 мин.

Таблица 1

Относительная остаточная деформация сжатия резин

Время модифицирования, мин	ООДС резин, модифицированных в среде, %	
	ПЭО 400	ПЭО 400 + ПЭО 4000 (70:30 мас. %)
Немодифицированный образец	19,7	
30	14,5	17,0
45	13,2	15,1
60	11,7	13,6
75	11,5	15,8
90	10,4	16,1

Таким образом, установлено, что модифицирование в исследуемых олигомерных средах резин на основе СКИ-3 и СКД приводит к существенному снижению уровня накопления остаточных деформаций при сжатии. Изменение показателя ООДС модифицированных резин может быть обусловлено влиянием полиэтиленоксидов, обладающих поверхностно-активными свойствами, на процесс окончательного формирования сетчатой структуры и природы образующихся поперечных связей образцов.

Истирание резин в различных узлах трения осуществляется при разных механических напряжениях, тепловых состояниях, в газовой и жидкой средах. На износостойкость резин кроме структуры каучука влияют также технологические (степень диспергирования наполнителя, однородность смешения и др.) и внешние факторы (температура, контактное давление, рабочая среда). В процессе износа могут изменяться структура и свойства поверхностного слоя резины (его толщина порядка десятков мкм), что может привести к существенному снижению сопротивления истиранию в процессе износа [8–10]. В табл. 2 представлены результаты испытаний исследуемых резин на основе СКС-30-АРКМ-15+СКД на стойкость к истиранию.

Таблица 2

Результаты исследований влияния олигомерных сред на сопротивление истиранию резин

Наименование образца	Время модифицирования, мин	Сопротивление истиранию, ТДж/м ³
Немодифицированный	–	10,3
Среда ПЭО 400		
Модифицированный	30	10,7
	45	11,1
	60	11,2
	75	12,4
	90	13,1
Среда ПЭО 400 + ПЭО 4000		
Модифицированный	30	10,3
	45	10,8
	60	11,1
	75	11,8
	90	11,8

На основании проведенных исследований установлено, что после модифицирования как в среде ПЭО 400, так и в среде ПЭО 400 + ПЭО 4000 значение показателя сопротивления истиранию возрастает для резин на основе комбинации каучуков СКС-30-АРКМ-15+СКД в 1,04–1,27 раза. Определено, что с увеличением времени модифицирования в различных олигомерных средах наблюдается увеличение сопротивления истиранию исследуемых резин. Показано, что применение более высокомолекулярных фракций полиэтиленоксидов в качестве модифицирующей среды не оказывает существенного влияния на показатель износостойкости исследуемых образцов резин. Наибольшее увеличение показателя в 1,15 раза выявлено при времени модифицирования 75–90 мин. Такой характер изменения износостойкости резин в зависимости от времени модифицирования может быть связан с внедрением большего количества модифицирующей среды в поверхностные слои эластомерной матрицы, что оказывает влияние как на формирование пространственной структуры поверхностных слоев резин на основе каучуков общего назначения, так и на механизм трения. Наличие модифицирующей среды в поверхностных слоях испытуемых образцов может способствовать перераспределению нагрузки, а следовательно и более равномерной деформации их поверхности, что приводит к увеличению показателя сопротивления резин истиранию.

Заключение. Установлено, что модифицирование в олигомерных средах оказывает влияние на эксплуатационные характеристики эластомерных материалов на основе каучуков общего назначения. При этом наибольшее изме-

нение характеристик резин выявлено в случае использования низкомолекулярного полиэтиленоксида с молекулярной массой 400. Определено, что наилучшей стойкостью к воздействию повышенных температур в среде воздуха обладают образцы резин на основе СКИ-3+СКД, модифицированные в ПЭО 400 течение

60 мин. Выявлено, что модифицирование в олигомерных средах на основе полиэтиленоксидов приводит к снижению уровня накопления остаточных деформаций сжатия резин на основе СКИ-3+СКД более чем в 1,16 раз, увеличению показателя износостойкости резин на основе СКС-30-АРКМ-15+СКД в 1,04–1,27 раз.

Литература

1. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. 216 с.
2. Аркина С. Н., Губер Ф. Б., Шалыганов Э. Ф. Реологические свойства резиновых смесей, содержащих олигоэфиракрилаты // Каучук и резина. 1973. № 10. С. 12–15.
3. Особенности структурообразования серных вулканизатов бутadiен-нитрильных каучуков с полиоксиэтиленгликолями / А. Г. Фомин [и др.] // Каучук и резина. 1980. № 10. С. 12–15.
4. Дымент О. М., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 376 с.
5. Осошник И. А., Шутилин Ю. Ф., Карманова О. В. Производство резиновых технических изделий: учеб. пособие. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 972 с.
6. Справочник резинщика. Материалы резинового производства / П. И. Захарченко [и др.]. М.: Химия, 1971. 608 с.
7. Лабораторный практикум по технологии резины / Н. Д. Захаров [и др.]. М.: Химия, 1976. 240 с.
8. Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
9. Зувев Ю. С., Дегтева Т. Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. М.: Химия, 1986. 264 с.
10. Бартнев Г. М., Лаврентьев В. В. Трение и износ полимеров. Л.: Химия, 1972. 240 с.

References

1. Doncov A. A., Kanauzova A. A., Litvinova T. V. *Kauchuk-oligomernyye kompozitsii v proizvodstve rezinovykh izdeliy* [Rubber-oligomeric compositions in the manufacture of rubber products]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p.
2. Arkina S. N., Guber F. B., Shalyganov Je. F. Rheological properties of rubber compounds containing olygoesteracrylates. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1973, no. 10, pp. 12–15 (In Russian).
3. Fomin A. G., Doncov A. A., Novickaja S. P., Klochko V. V. Features of structure formation of sulfuric vulcanizates of butadiene-nitrile rubbers with polyoxyethylene glycols. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1980, no. 10, pp. 12–15 (In Russian).
4. Dyment O. M., Kazanskij K. S., Miroshnikov A. M. *Glikoli i drugiye proizvodnye okisey etilena i propilena* [Glycols and other derivatives of oxides of ethylene and propylene]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 376 p.
5. Ososhnik I. A., Shutilin Ju. F., Karmanova O. V. *Proizvodstvo rezinovykh tekhnicheskikh izdeliy: uchebnoe posobie* [Production of rubber technical products: textbook]. Voronezh, Voronezh. gos. tekhnol. akad. Publ., 2007. 972 p.
6. Zaharchenko P. I., Jashunskaja F. I., Evstratov V. F., Orlovskij P. N. *Spravochnik rezinshchika. Materialy rezinovogo proizvodstva* [Rubber guide. Materials of rubber production]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 608 p.
7. Zaharov N. D., Belozеров N. V., Chernyh Z. V., Ovchinnikova V. N., Poljak M. A. *Laboratornyy praktikum po tekhnologii reziny* [Laboratory workshop on the technology of rubber]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 240 p.
8. Fedjukin D. L., Mahlis F. A. *Tekhnicheskiye i tekhnologicheskiye svoystva rezin* [Technical and technological properties of rubbers]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 240 p.
9. Zuev Ju. S., Degteva T. G. *Stoykost' elastomerov v ekspluatatsionnykh usloviyakh* [The durability of elastomers in a production environment]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 264 p.
10. Bartnev G. M., Lavrent'ev V. V. *Treniye i iznos polimerov* [Friction and wear of polymers]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 240 p.

Информация об авторах

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

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

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

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

Information about the authors

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

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

Kasperovich Andrey Victorovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andkasp@belstu.by

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

Поступила 03.04.2019