

УДК 678.029.46

Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕЗИН,
СОДЕРЖАЩИХ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ИЗМЕЛЬЧЕННЫЙ ВУЛКАНИЗАТ**

Изучено влияние модифицированного измельченного вулканизата на комплекс свойств резин, предназначенных для изготовления формовых резинотехнических изделий. Подобраны объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны резиновые смеси на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД с модифицированной резиновой крошкой.

Установлено, что использование модифицированной крошки по-разному влияет на показатель вязкости, на стойкость к старению при статической деформации сжатия, на кинетику вулканизации резиновых смесей, в ходе которой было определено, что самый широкий индукционный период имеют резиновые смеси с использованием крошки, модифицированной синтетическими жирными кислотами, а также резиновые смеси с их добавлением имеют низкую скорость вулканизации.

Полученные результаты позволили предложить резиновую смесь на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД с добавлением резиновой крошки, модифицированной синтетическими жирными кислотами, для изготовления формовых резинотехнических изделий.

Ключевые слова: каучук, резиновая смесь, модифицированная резиновая крошка, физико-механические показатели.

R. M. Dolinskaya, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

**RESEARCH OF PROPERTIES OF RUBBERS
CONTAINING MODIFIED MILLED VOLCANIZE**

The effect of modified crushed vulcanizate on the complex of properties of rubbers intended for the manufacture of molded rubber products is studied. Objects and research methods are selected. As the objects of study, rubber compounds based on a combination of SKI-3 rubbers and SKD rubbers were selected with modified rubber crumb. It was established that the use of modified crumb differently affects the viscosity index, aging resistance during static compression deformation, the kinetics of vulcanization of rubber compounds during which it was determined that rubber compounds using crumbs modified with synthetic fatty acids have the widest induction period, as well as rubber compounds with their addition have a low vulcanization rate. The results obtained allowed us to offer a rubber mixture based on a combination of SKI-3 rubbers and SKD with the addition of rubber crumb modified with synthetic fatty acids for the production of molded rubber products.

Key words: rubber, rubber compound, modified rubber crumb, physical and mechanical indicators.

Введение. В настоящее время предлагаются и разрабатываются различные стратегии рециклинга полимерных отходов, среди которых наибольший прогресс достигнут в механической и химической переработке [1]. При восстановлении материалов посредством химической переработки конечными продуктами являются мономеры, из которых в дальнейшем получают новое полимерное сырье. Измельчение (механическая переработка) позволяет сохранить свойства исходных материалов и дает возможность перерабатывать их в новые изделия или использовать в составе различных композиционных материалов. В связи с ростом промышленного производства и возрастающим дефицитом первичного сырья проблема комплексной переработки отходов приобретает в настоящее время важное значение. Удешевле-

ние полимерной композиции за счет использования отходов является важной экономической задачей. При производстве резиновых изделий с использованием отходов достигается значительный экономический эффект за счет частичной замены дорогостоящих каучуков.

Основная часть. Целью данного исследования является разработка рецептуры резиновых смесей для изготовления на их основе формовых резинотехнических изделий, работоспособных при температуре окружающего воздуха от минус 60°C до плюс 55°C. Объектами исследования были выбраны резиновые смеси на основе синтетических каучуков, для вулканизации использовалась серная ускорительная группа. В составе композиции добавлялась модифицированная резиновая крошка. Резиновую крошку модифицировали синтетическими жирными кислотами

(СЖК). Синтетические жирные кислоты используются при производстве резинотехнических изделий. Они повышают пластичность резиновых смесей, способствуют лучшему диспергированию в них наполнителя и облегчают процесс обработки резиновых смесей [2]. СЖК являются промышленными продуктами, содержащими концевые функциональные группы (кислоты акрилового ряда), обуславливающие переход олигомера в полимер трехмерной структуры. СЖК, модифицирующие свойства эластомеров, оказывают структурирующее и усиливающее действие на них. Опытные образцы эластомерных композиций изготавливали на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при постоянном охлаждении валков, вулканизацию проводили в гидравлическом прессе при температуре $143 \pm 3^\circ\text{C}$. Для оценки свойств резин определяли вулканизационные параметры на реометре «Монсанто» по ГОСТ 12535–84. Физико-механические показатели образцов определяли по методикам ГОСТов, регламентирующих эти показатели: условная прочность при растяжении, относительное остаточное удлинение при разрыве, относительное остаточное удлинение после разрыва по ГОСТ 270–75; сопротивление раздиру по ГОСТ 262–93; твердость по Шору А по ГОСТ 263–75. В табл. 1 представлен рецепт резиновой смеси на основе комбинации изопренового и бутадиенового каучуков с модифицированной резиновой крошкой.

В композиции на основе различных марок каучуков вводили переменное количество СЖК одновременно с введением резиновой крошки. Выбраны полимеризационно-способные СЖК.

Таблица 1

Рецептура резиновой смеси на основе комбинации изопренового и бутадиенового каучуков

Наименование ингредиентов и показателей	Дозировка, мас. ч., и значение показателей
СКИ-3	75,0
СКД	25,0
Модифицированная резиновая крошка	30,0
Сера техническая	3,0
Сульфенамид Ц	0,8
Белила цинковые	20,0
Диафен ФП	2,0
Воск защитный ЗВ-П	1,0
Углерод технический П 803	60,0
Углерод технический П 234	20,0
Кислота стеариновая	2,0

Принципиальная возможность и целесообразность использования их для вулканизации и модификации эластомеров была рассмотрена в работах А. С. Кузьминского, А. А. Берлина, Г. А. Блоха и др. [3–5]. Как показано А. С. Кузьминским с сотрудниками [5], в процессе вулканизации в присутствии СЖК протекает как гомополимеризация (иницируемая свободными радикалами), так и привитая сополимеризация. Рекомбинация макрорадикалов ведет к возникновению С–С-связей, а их взаимодействие с СЖК – к образованию трехмерного привитого сополимера [6].

В качестве СЖК нами использованы одноосновные кислоты, поскольку, как показал анализ литературы, СЖК такого типа снижают вязкость эластомерных композиций в большей степени, чем многоосновные [6], но в то же время как модификаторы-пластификаторы эти соединения недостаточно изучены. В связи с этим нами для исследований выбраны соединения: олеиновая кислота, линоленовая кислота, рецинолевая кислота и композиция, представляющая собой смесь в соотношении 1 : 1 линоленовой и рецинолевой кислот (табл. 2). Далее приведены результаты исследований для эластомерных композиций. Физико-механические свойства исследованных композиций приведены в табл. 3. Как видно, степень структурирования, прочность композиции возрастает пропорционально концентрации СЖК в смеси. Полученные данные показывают, что использование СЖК улучшает свойства вулканизатов. Однако СЖК типа (III) содержит гидроксильную функциональную группу, а у типа (I) и типа (II) дополнительных функциональных групп нет. В связи с этим представляло интерес исследовать их смеси в соотношении 1 : 1. Частичная замена полифункционального СЖК (композиция IV) не влияет на скорость вулканизации. Надо полагать, что в данном случае в большей степени полимеризуется полифункциональная СЖК, набухающая в кислоте не содержащей дополнительную функциональную группу. Подвижность звеньев возрастает, вследствие чего глубина полимеризации полифункциональной СЖК больше, чем в СЖК, не содержащей дополнительную функциональную группу. Из полученных данных видно, что все исследованные композиции СЖК придают вулканизатам примерно одинаковую прочность (табл. 4) и позволяют частично заменить каучук на модифицированную резиновую крошку и, таким образом, частично решить экологические и экономические проблемы.

Таблица 2

Основные характеристики СЖК

Химическое название	Средняя молекулярная масса (расчитана)	Плотность при 20°C, кг/м ³	Кислотное число, мг КОН/г	Карбонильное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г	Вязкость, при 20°C, м ² /с
Олеиновая кислота (I)	283	902,0	265	12,6	5	0,08
Линоленовая кислота (II)	279	905,0	243	12,0	5	0,6
Рецинолевая кислота (III)	299	949,0	230	12,0	6	–

Таблица 3

Влияние дозировки СЖК на свойства эластомерных композиций

Показатель	Без СЖК	Тип и дозировка СЖК, мас. ч.					
		I		II		III	
		10	30	10	30	10	30
Средняя молекулярная масса отрезка цепи между двумя поперечными связями	5000	4000	2700	4600	2800	4200	2500
Вязкость по Муни, усл. ед.	35	30	15	28	17	30	25
Подвулканизация по Муни t_5 при температуре 120°C, мин	25	12	10	8	9	9	10
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	2,5	4,0	8,0	2,0	5,0	4,5	12,5
Условная прочность при растяжении, МПа	4,0	5,0	10,0	3,5	7,0	7,5	13,0
Относительное удлинение при разрыве, %	420	330	350	420	340	425	310
Остаточное удлинение, %	8	6	16	8	14	10	12
Сопротивление раздиру, кН/м	11	12	20	10	17	16	26
Изменение массы при набухании в стандартной смеси бензин-бензол при температуре 20°C, в течение 72 ч, %	14	14	12	14	12	14	12
Изменение массы при набухании в 15%-ном растворе уксусной кислоты при температуре 100°C, в течение 72 ч, %	18	15	20	14	16	45	76

Таблица 4

Влияние СЖК композиций на свойства резин

Показатель	Без СЖК	СЖК I	СЖК II	СЖК III	СЖК V	СЖК IV
Вязкость по Муни, усл. ед.	35	15	17	25	27	30
Подвулканизация по Муни t_5 при температуре 120°C, мин	25	10	9	10	11	10
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	2,5	3,0	2,5	4,5	4,0	3,2
Условная прочность при растяжении, МПа	4,0	6,0	7,0	7,3	8,0	8,3
Относительное удлинение при разрыве, %	420	350	340	310	280	240
Остаточное удлинение, %	8	16	14	12	15	8
Сопротивление раздиру, кН/м	11	15	12	14	17	18

Примечание. В каждой композиции содержится 30 мас. ч. СЖК.

Заключение. Таким образом, исследованные синтетические жирные кислоты хорошо совмещаются с синтетическими каучуками, снижают вязкость резиновых смесей и улучшают их технологические свойства. Это можно объяснить тем, что в про-

цессе вулканизации возможна их полимеризация, которая может приводить к модификации свойств эластомерных композиций. Наиболее целесообразно использовать СЖК IV, придающие вулканизатам лучший комплекс свойств.

Список литературы

1. Вторичная переработка пластмасс / под ред. Ф. Ла Манита. СПб.: Профессия, 2006. 400 с.
2. Блох Г. А. Химическая технология. Харьков: Наукова думка, 1968. 183 с.
3. Берлин А. А., Кузьминский А. С., Аркина С. Н. Использование реакционноспособных олигомеров для модификации эластомеров // Каучук и резина. 1969. № 6. С. 9–10.
4. Аркина С. Н. Изучение процесса создания модифицированных вулканизатов: дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1971. 196 с.
5. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнева В. А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1981. 374 с.
6. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю. Ю. Керча [и др.]. Киев: Наукова думка, 1989. 230 с.

References

1. *Vtorichnaya pererabotka plastmass* [Recycling of plastics]. Ed. by F. La Manita. St. Petersburg, Professiya Publ., 2006. 400 p.
2. Bloch G. A. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology]. Kharkiv, Naukova Dumka Publ., 1968. 183 p.
3. Berlin A. A., Kuzminsky A. S., Arkina S. N. Use of reactive oligomers to modify elastomers. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber], 1969, no. 6, pp. 9–10 (In Russian).
4. Arkina S. N. *Izucheniye protsessa sozdaniya modifitsirovannykh vulkanizatorov* [Studying the process of creating modified vulcanizates. Cand. Diss.]. Moscow, 1971. 196 p. (In Russian).
5. Dogadkin B. A., Dontsov A. A., Shershnev V. A. *Khimiya elastomero*v [Chemistry of elastomers]. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 374 p.
6. Kercha Yu. Yu., Onishchenko Z. V., Kutyanina V. S., Shelkovnikova L. A. *Strukturno-khimicheskaya modifikatsiya elastomero*v [Structural and chemical modification of elastomers]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1989. 230 p.

Информация об авторах

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

Прокопчук Николай Романович – член корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pcm@belstu.by

Information about the authors

Dolinskaya Raisa Moiseevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pcm@belstu.by

Поступила 06.04.2020