

УДК 547.914.2:539.214:678.4.046/048

К. П. Колногоров, аспирант (БГТУ); Ж. С. Шашок, доцент (БГТУ);
Т. В. Чернышева, науч. сотрудник (БГТУ); С. А. Ламоткин, доцент (БГТУ);
С. И. Шпак, ассистент (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ МАЛЕИНИЗИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ НА ПЛАСТОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИКУ ВУЛКАНИЗАЦИИ НЕНАПОЛНЕННЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Приведены результаты исследований влияния модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли на пластозластические свойства и кинетику вулканизации ненаполненных резиновых смесей. Установлено, что вязкость резиновых смесей, в которые вводились исследуемые добавки, выше по сравнению с вязкостью резиновой смеси, в которую вводился производственный нафтенат кобальта. Увеличение дозировки всех исследуемых модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли ведет к уменьшению оптимального времени вулканизации. Увеличение дозировки вводимых модифицирующих добавок практически не влияет на скорость вулканизации резиновых смесей.

The results of researches of influence of modifying additives on the basis of maleinised rosin on plastic and elastic properties and vulcanization kinetic of unfilled rubber stocks are given in this article. It has been found, that viscosity of the rubber stock, which contains explored modifying additives in various proportioning is above in comparison with viscosity of the rubber stock, which contains industrial naphthenate of cobalt. Besides, it has been found, that the modification of a proportioning of all explored amidsalts, which have injected into a rubber stock is result ins to diminution of an optimum time of vulcanization. The change of density of inoculating components which have been injected into a tuber stock practically doesn't influence on vulcanization rate.

Введение. Для увеличения работоспособности резиновых изделий наряду с совершенствованием конструкций и технологий их изготовления большое значение имеет повышение качества резин, которое может достигаться как применением новых типов каучуков, усилителей вулканизирующих систем, так и введением в резиновую смесь модификаторов – химически активных веществ, значительно улучшающих качество резиновых смесей и вулканизаторов, а также улучшающих прочность адгезионной связи резины к металлокорду.

Получение полимерных материалов с определенным комплексом свойств связано не только с синтезом полимеров различного химического строения. Одним из важных методов модификации полимеров является пластификация.

Суть ее состоит в изменении свойств полимеров путем введения в них добавок низкомолекулярных веществ – пластификаторов, изменяющих вязкость системы, гибкость молекул, подвижность надмолекулярных структур. Пластификаторы вводят в полимер с целью повышения их эластичности или пластичности при переработке и эксплуатации [1–3].

Некоторые пластификаторы оказывают специфическое влияние на свойства резиновых смесей – повышают клейкость, уменьшают усадку при формовании и вулканизации. Введение пластификаторов существенно изменяет свойства вулканизаторов и в некоторых случаях позволяет увеличивать их динамическую выносливость, сопротивление различным видам

старения, стойкость к набуханию в воде, негорючесть. В то же время, при введении пластификаторов практически во всех случаях снижаются прочностные свойства, напряжения при удлинении и твердость резины [4].

Основная часть. Объектом исследований являлись новые рецептуры резиновых смесей, содержащих в качестве модифицирующих добавок амидосоли металлов переменной валентности и цинка, полученные на основе малеинизированной канифоли [5].

В резиновые смеси на основе каучука СКИ-3 в качестве модифицирующих добавок вводились амидосоли малеопимаровой кислоты (МПК), полученные на основе малеинизированной канифоли, следующих металлов: кобальта, марганца, никеля, хрома и цинка в дозировках 1 и 2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

В качестве образцов для сравнения использовались смеси на основе СКИ-3 без добавок и смеси, содержащие производственный нафтенат кобальта.

Целью работы было исследование влияния модифицирующих добавок на основе малеинизированной канифоли на пластозластические свойства и кинетику вулканизации ненаполненных резиновых смесей.

В настоящее время в резиновой промышленности для оценки одного из показателей реологических свойств – сопротивления деформации сдвига между подвижной и неподвижной поверхностями, наиболее часто используют приборы типа сдвигового ротационного дискового

вискозиметра Муни. При испытании определяют момент сопротивления вращению ротора в материале в зависимости от продолжительности испытания при частоте вращения 2 об/мин и при постоянной заданной температуре. Момент сопротивления выражают в условных единицах и называют вязкостью по Муни.

Сопротивление течению материала под действием внешних сил (свойство, не разрушаясь, поглощать механическую энергию в необратимой форме) называется вязкостью.

Вязкость перерабатываемого материала определяет динамику процесса переработки, т. е. служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса.

С целью исследования влияния полученных модифицирующих добавок на пластоэластические свойства резиновых смесей определяли их вязкость на вискозиметре Муни (Alpha Technologies Mooney MV 2000).

Результаты исследований влияния амидосолей металлов переменной валентности и цинка, полученных на основе малеинизированной каучука, на вязкость ненаполненных резиновых смесей на основе СКИ-3 представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследований влияния амидосолей МПК на вязкость ненаполненных резиновых смесей

| Шифр резиновой смеси | Начальное значение вязкости, усл. ед. Муни | Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни |
|----------------------|--|---|
| СКИ-3 | 26,9 | 13,5 |
| Со Нафтенат 1 | 12,7 | 5,7 |
| Mn Амид МПК 1 | 17,4 | 9,4 |
| Mn Амид МПК 2 | 19,1 | 9,6 |
| Cr Амид МПК 1 | 14,4 | 8,6 |
| Cr Амид МПК 2 | 19,1 | 10,8 |
| Zn Амид МПК 1 | 14,6 | 7,4 |
| Zn Амид МПК 2 | 19,2 | 9,2 |
| Co Амид МПК 1 | 17,2 | 9,7 |
| Co Амид МПК 2 | 16,9 | 9,8 |
| Ni Амид МПК 1 | 16,7 | 9,2 |
| Ni Амид МПК 2 | 11,0 | 8,8 |

В результате исследований было установлено, что при введении всех амидосолей в резиновые смеси на основе СКИ-3 снижается вязкость по Муни во всех случаях в сравнении с резиновой смесью на основе СКИ-3 без добавок.

Установлено, что вязкость резиновой смеси с исследуемыми амидосолями в различных до-

зировках выше по сравнению с вязкостью резиновой смеси, содержащей производственный нафтенат кобальта. Так, для резиновой смеси с производственным нафтенатом кобальта значение вязкости равно 5,7 усл. ед., а минимальное значение вязкости у резиновой смеси, содержащей амидосоль Zn в дозировке 1 мас. ч., составляет 7,4 усл. ед., что в 1,3 раза больше, чем у образца сравнения, содержащего производственный нафтенат кобальта.

Завершающим и важнейшим процессом в производстве резиновых изделий является вулканизация. В процессе вулканизации происходит соединение макромолекул каучука поперечными химическими связями в пространственную вулканизационную сетку, в результате чего уменьшается пластичность резиновых смесей и постепенно увеличивается эластичность вулканизата, улучшаются его физико-механические свойства, сильно возрастают прочность при растяжении, относительное удлинение, морозостойкость, теплостойкость, электрическое сопротивление и т. д.

Введение различных ингредиентов даже в небольших количествах способно ускорить или затормозить процесс вулканизации. В связи с этим представляло интерес изучить влияние амидосолей МПК на кинетику вулканизации резиновых смесей.

Исследование влияния амидосолей металлов переменной валентности и цинка на кинетику вулканизации ненаполненных резиновых смесей проводили на виброреометре ODR-2000 в соответствии с ГОСТ 12535-84. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Важными характеристиками, определяющими кинетику вулканизации резиновых смесей, являются оптимальное время вулканизации и скорость вулканизации резиновых смесей.

Из полученных данных табл. 2 видно, что оптимальное время вулканизации для резиновой смеси без добавки составляет 11,43 мин. Значение оптимального времени вулканизации резиновой смеси при введении всех амидосолей, кроме амидосоли Ni в дозировке 1 мас. ч., уменьшается от значения 9,73 до 4,68 мин. Значение оптимального времени вулканизации увеличивается при введении амидосоли Ni в дозировке 1 мас. ч. до 13,29 мин.

Для резиновой смеси, содержащей производственный нафтенат кобальта, значение оптимального времени вулканизации составляет 5,72 мин. Минимальное значение оптимального времени вулканизации у резиновой смеси, содержащей амидосоль Co в дозировке 2 мас. ч., составляет 4,68 мин и амидосоль Mn в дозировке 2 мас. ч. – 4,85 мин, что ниже в сравнении с производственным нафтенатом Co.

Таблица 2

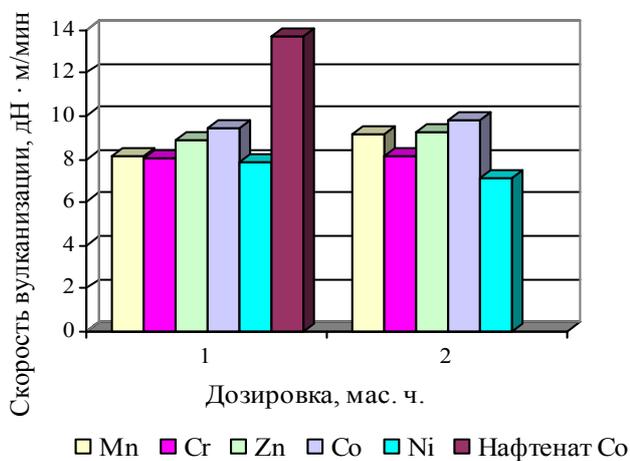
**Результаты исследований влияния модифицирующих добавок на кинетику вулканизации
ненаполненных резиновых смесей**

| Шифр резиновой смеси | Минимальный крутящий момент, дН · м | Максимальный крутящий момент, дН · м | Время достижения максимального крутящего момента, мин | Время, необходимое для увеличения крутящего момента на 90% от разницы max и min крутящих моментов, мин | Скорость вулканизации, дН · м/мин | Время достижения максимальной скорости вулканизации, мин |
|----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---|--|-----------------------------------|--|
| СКИ-3 | 2,52 | 13,79 | 24,00 | 11,43 | 8,76 | 2,22 |
| Со Нафтенат 1 | 1,20 | 15,57 | 28,99 | 5,72 | 13,68 | 1,96 |
| Mn Амид МПК 1 | 1,83 | 15,45 | 28,99 | 6,49 | 8,09 | 1,88 |
| Mn Амид МПК 2 | 1,52 | 16,55 | 27,02 | 5,35 | 9,16 | 1,89 |
| Cr Амид МПК 1 | 1,22 | 15,81 | 28,98 | 8,90 | 7,99 | 1,85 |
| Cr Амид МПК 2 | 1,54 | 17,42 | 28,48 | 6,62 | 8,08 | 2,02 |
| Zn Амид МПК 1 | 1,22 | 15,61 | 28,98 | 9,34 | 8,89 | 1,77 |
| Zn Амид МПК 2 | 1,56 | 16,91 | 28,90 | 5,82 | 9,18 | 1,88 |
| Co Амид МПК 1 | 1,52 | 16,04 | 28,99 | 8,15 | 9,40 | 1,85 |
| Co Амид МПК 2 | 1,45 | 15,71 | 28,96 | 4,68 | 9,77 | 1,80 |
| Ni Амид МПК 1 | 1,49 | 16,15 | 28,99 | 13,29 | 7,83 | 1,88 |
| Ni Амид МПК 2 | 1,60 | 16,81 | 28,99 | 9,73 | 7,07 | 2,13 |

Увеличение дозировки всех амидосолей, введенных в ненаполненную резиновую смесь, приводит к уменьшению оптимального времени вулканизации.

Было установлено, что скорость вулканизации для резиновой смеси без добавки составляет 8,76 дН · м/мин. При введении почти всех амидосолей МПК в количестве 1 мас. ч. и 2 мас. ч. скорость вулканизации изменяется незначительно. Наибольшее значение этого показателя у амидосолей Со и Mn в дозировке 2 мас. ч.

На рисунке представлена зависимость скорости вулканизации ненаполненной резиновой смеси от содержания амидосолей, введенных в резиновую смесь в дозировке 1 мас. ч. и 2 мас. ч. на 100 мас. ч. СКИ-3.



Зависимость скорости вулканизации от дозировки модифицирующих добавок

Из рисунка видно, что изменение концентрации модифицирующих добавок, введенных в резиновую смесь, практически не влияет на скорость вулканизации.

Заключение. Установлено, что наилучшим комплексом свойств, оказывающим влияние на пластоэластические характеристики и кинетику вулканизации ненаполненных резиновых смесей, обладают модифицирующие добавки, содержащие амидосоли Со и Mn МПК в дозировках 2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука СКИ-3.

Литература

1. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – 3-е изд. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
2. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: Эксим, 2000. – 288 с.
3. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков / П. А. Кирпичников [и др.]. – Л.: Химия, 1989. – 264 с.
4. Кулезнев, В. Н. Пластифицирующие добавки / В. Н. Кулезнев, Г. И. Григорян, Б. А. Догадкин. // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 1971. – Т. 13. – № 1. – С. 55–58.
5. Синтез и исследование свойств полифункциональной модифицирующей добавки на основе малеинизированной канифоли / Т. В. Чернышева [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 3. – С. 101–105.

Поступила 26.03.2010