

В. В. Мозгалева, ассистент; Ж. С. Шашок, доцент; А. В. Касперович, доцент;
Е. П. Усс, аспирант

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗИН С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ НАПОЛНЕНИЯ ШУНГИТОМ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО ВДАВЛИВАНИЯ

Possibilities of the method of dynamic indentation in an estimation filling degree of schungite at crystallizing and not crystallizing rubbers are considered at various temperatures. Features in behaviour of physicomaterial parameters depending on a degree of filling are revealed. Carried out researches have shown good sensitivity to degree of filling of the given method change of properties as crystallizing and not crystallizing rubbers. Also the analysis and substantiation of the received results are lead. It is shown, that the applied method is sensitive to quantity of shungite filler entered in a compounding, and can be used for definition of an optimum of filling of crystallizing and not crystallizing rubbers. Doubtless advantages of the given method are absence of necessity of manufacturing of special samples that allows to spend measurements on ready rubber goods, and also mobility, speed of measurements and computer processing of results.

Введение. Шунгит в настоящее время является одним из наиболее экологически чистых и дешевых наполнителей. Шунгитовый наполнитель способен заменить многие традиционные наполнители, упростить технологии получения резиновых смесей, придать композициям новые эксплуатационные свойства, а также открывает перспективы для создания новых материалов. Направление исследования шунгита как наполнителя резиновых смесей является новым и перспективным. Основные характеристики шунгитового наполнителя, его влияния на физико-механические показатели эластомерных композиций достаточно хорошо изучены с помощью стандартных методов исследования [1, 2].

Однако особый интерес представляет исследование влияние данного типа наполнителя на производственно-технологические факторы, в частности на степень наполнения, новым перспективным методом динамического вдавливания [3]. Суть данного метода заключается в нанесении однократного удара жестким индентором по испытуемому образцу. В процессе контактного взаимодействия происходит непрерывная регистрация электрического сигнала, его обработка и передача на экран монитора компьютера, что дает возможность наблюдать весь процесс вдавливания.

Как известно, применение шунгитового наполнителя позволяет произвести замену белой сажи, неактивного и малоактивного технического углерода без ущерба для технологических и физико-механических свойств резин, а также придает резинам ряд специфических свойств, чем зачастую выгодно отличается от других наполнителей [1, 2]. Данная работа посвящена исследованию возможности определения данным методом оптимума наполнения шунгитом эластомерных композиций. Актуальность такого рода исследования обусловлена тем, что данный метод является неразрушающим и не требует изготовления специальных образцов, а значит, может быть использован для тестирования рези-

нотехнических изделий в местах с толщиной резинового слоя более 1 мм [4].

Основная часть. Исследовались образцы резин на основе кристаллизующегося СКИ-3 и некристаллизующегося каучука СК(М)С-30АРКМ-15 с различным содержанием шунгитового наполнителя. В приготовленные модельные резиновые смеси без наполнителей был добавлен шунгит в количестве 20, 30, 40 и 60 мас. ч. для каждого типа резиновой смеси. Для определения времени достижения оптимума вулканизации приготовленные смеси испытывались на реометре ODR 2000.

Ранее было установлено, что, согласно принципу температурно-временной суперпозиции, метод динамического вдавливания наиболее чувствительный к изменению температуры испытаний [5]. Поэтому с целью получения наибольшего количества информации о поведении испытуемых резин в ходе эксперимента приготовленные образцы подвергались нагреванию от 17 до 100°C со скоростью 2–3°C/мин. В процессе нагревания производились измерения вышеописанным методом. Для наглядности полученные данные для резин на основе каучуков СКИ-3 и СК(М)С-30АРКМ-15 в координатах «показатель – степень наполнения» представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, изменения физико-механических характеристик резин в зависимости от степени наполнения и температуры довольно значительны. Столь существенные различия в показателях исследуемых резин, по-видимому, главным образом будут зависеть от характера влияния наполнения на внутреннее строение резин. Очевидно, что влияние шунгита на значение условной прочности при растяжении в значительной степени проявится у резины на основе некристаллизующегося каучука СК(М)С-30АРКМ-15. В таблице представлены результаты измерений условной прочности при растяжении для резин на основе каучуков СКИ-3 и СК(М)С-30АРКМ-15.

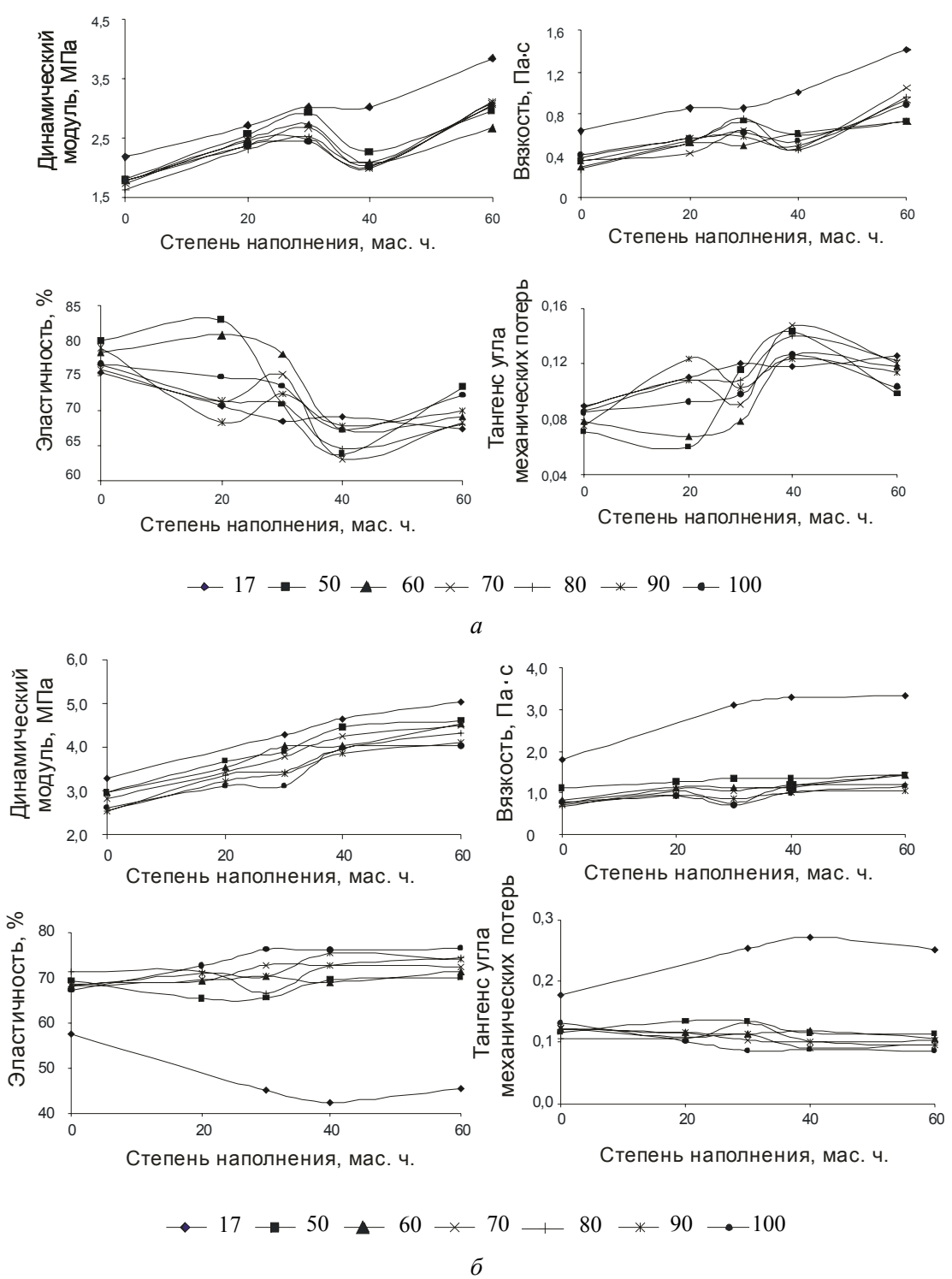


Рисунок. Характерные кривые изменения физико-механических параметров резины от степени наполнения шунгитом в интервале температур от 17 до 100°С.

(В обозначениях указана температура в градусах Цельсия.):

a – на основе кристаллизующегося каучука SKI-3;

б – на основе некристаллизующегося каучука SK(M)C-30APKM-15

Прочность при растяжении зависит от степени межмолекулярного взаимодействия [6]. В резине на основе кристаллизующегося каучука SKI-3 степень межмолекулярного взаимодействия значительно выше, чем в резине на основе каучука SK(M)C-30APKM-15 за счет межмолекулярных связей, возникающих при

кристаллизации. Введение шунгита, наряду с установлением дополнительных связей между макромолекулами каучука, мешает протеканию процессов кристаллизации. Этот объясняет наличие оптимума наполнения шунгитом для резины на основе каучука SKI-3 в области 30 мас. ч.

**Значения условной прочности
при растяжении резин на основе каучуков СКИ-3 и СК(М)С-30АРКМ-15**

Каучук	Условная прочность при растяжении, МПа				
	0 мас. ч.	20 мас. ч.	30 мас. ч.	40 мас. ч.	60 мас. ч.
СКИ-3	13,95	11,90	15,68	14,31	13,67
СК(М)С-30АРКМ-15	0,61	0,96	1,12	1,52	2,47

Для анализа полученных физико-механических параметров резин методом динамического вдавливания удобно воспользоваться формулой, согласно которой модуль упругости для любых испытаний, как квазистатических, так и динамических, состоит из двух составляющих [7]:

$$E = E_{\infty} + E_{\tau},$$

где E_{∞} – равновесная, или условно-равновесная, составляющая часть модуля, зависящая главным образом от густоты пространственной сетки; E_{τ} – неравновесная, или релаксационная, часть модуля, наиболее чувствительная к различным изменениям структуры.

В зависимости от того, на какую из составляющих уравнения данные изменения оказывают большее влияние, можно судить о природе произошедших изменений. На динамический модуль влияют оба слагаемых правой части уравнения, поэтому изменения данного параметра для резин на основе обоих каучуков имеют одинаковую тенденцию и сопоставимы по абсолютному значению, в то время как на остальные параметры основное влияние оказывает релаксационная часть модуля, зависящая от степени межмолекулярного взаимодействия и характеризующая вязкие свойства резин.

Разрушение эластомерных материалов определяется характером протекания релаксационных процессов, предшествующих разрушению [8]. Скорость протекания релаксационных процессов зависит как от состава эластомерного материала, так и от температуры. Чем больше содержание наполнителей, выше степень кристалличности, ниже температура, тем скорость релаксационных процессов и ползучести меньше, а время упругого последствия и релаксации больше. Это в свою очередь приводит к улучшению прочностных свойств резин, особенно динамических.

Взаимосвязь вязких и релаксационных свойств говорит о том, что такие показатели, как вязкость и время релаксации, являются одними из важнейших параметров при оценке эксплуатационных характеристик резин [6]. Следовательно, более резкое падение вязкости в процессе нагревания у резины на основе некристаллизующегося каучука СК(М)С-30АРКМ-15 объясняется более значительным уменьшением степени межмолекулярного взаимодействия за счет ослабления связи каучук – наполнитель. Изменение эластичности по отскоку и тангенса угла механических потерь для резины на основе некристаллизующе-

гося каучука СК(М)С-30АРКМ-15 также является более выраженным и более значительным по сравнению с резиной на основе каучука СКИ-3.

Особый интерес представляет определение оптимального наполнения шунгитом. Из рисунка наглядно видно, что ход кривых изменения физико-механических параметров от температуры для резин на основе каучуков СКИ-3 и СК(М)С-30АРКМ-15 различный. На рисунке, *б* физико-механические показатели изменяются достаточно монотонно от степени наполнения при различных температурах, а на рисунке, *а* наблюдается неоднозначный ход кривых в области степени наполнения шунгитом 30 мас. ч. При этом отмечаются пики и перегибы на кривых изменения физико-механических параметров. Сравнение результатов, полученных на разрывной машине (таблица) и методом динамического вдавливания, позволяет сделать вывод, что именно достижение оптимума наполнения явилось причиной данного явления. Поведение кривых характеризуется степенью взаимного влияния процессов наполнения и кристаллизации для резины на основе каучука СКИ-3. Шунгит, являясь наполнителем, способным хорошо диспергироваться и вводиться в больших количествах, мешает процессам кристаллизации, а при значительной степени наполнения создает шунгитовые структуры, значительно изменяя тем самым физико-механические показатели резин.

Ниже рассмотрены основные пути использования шунгита как наполнителя:

– замена до 50% технического углерода Т-900 на шунгит обеспечивает, наряду с улучшением технологических свойств резиновых смесей, улучшение низкотемпературных свойств резин, снижение гистерезисных потерь и температуры разрыва при многократном растяжении, повышение прочности крепления к резине;

– полная замена БС-50 и БС-100 на шунгит с одновременным увеличением его дозировки на 3–10 мас. ч. гарантирует улучшение технологических свойств резиновых смесей при сохранении уровня технических свойств резин на уровне эталона;

– потребителями отмечено существенное улучшение показателей огнестойкости при наличии шунгита в резинах.

В маслостойких резинах на основе каучуков БНКС-18АМС и БНКС-28АМН:

– замена до 50% технического углерода П-514 на шунгит обеспечивает повышение пластичности

резиновых смесей, качества шприцованных и каландрованных заготовок при сохранении показателей резин на уровне эталона;

– дополнительное введение к действующему рецепту до 50 мас. ч. шунгита приводит к повышению твердости и эластичности резин при сохранении уровня технологических свойств резиновых смесей и физико-механических показателей вулканизатов;

– шунгит оказывает пластифицирующее действие на резиновые смеси. Это позволяет при применении в резинах шунгита снизить содержание таких пластификаторов, как диоктилфталат [9].

Заключение. Таким образом, рассмотрены возможности метода динамического вдавливания в оценке степени наполнения шунгитом кристаллизующихся и некристаллизующихся резин при различных температурах. Выявлены особенности в поведении физико-механических показателей резин в зависимости от степени их наполнения. Проведенные исследования показали хорошую чувствительность данного метода к изменению свойств как кристаллизующихся, так и некристаллизующихся резин при наполнении. Также выполнен анализ и дано обоснование полученных результатов. Несомненными преимуществами данного метода являются отсутствие необходимости изготовления специальных образцов, что позволяет проводить измерения на готовых резиновых изделиях, а также мобильность, быстрота измерений и компьютерная обработка результатов.

Литература

1. Коссо, Р. А. Шунгит как минеральный наполнитель для шинных резин / Р. А. Коссо,

О. Н. Толстова, Л. А. Шуманов // Каучук и резина. – 2004. – № 5. – С. 12.

2. Получение и применение высокодисперсных порошков шунгита и «термина» в качестве минеральных наполнителей для резиновой промышленности / О. Н. Шевердяев [и др.] // Каучук и резина. – 2006. – № 6. – С. 18–21.

3. Крень, А. П. Развитие метода динамического индентирования для неразрушающего контроля вязкоупругих материалов: дис. ...канд. техн. наук: 05.11.13 / А. П. Крень. – Минск, 2002. – 175 с.

4. Крень, А. П. Определение параметров динамического индентирования для тонких резинотехнических изделий / А. П. Крень, В. В. Мозгалев // Каучук и резина. – 2007. – № 4. – С. 14–17.

5. Рудницкий, В. А. Соотношение между статическим и динамическим модулем упругости / В. А. Рудницкий, А. П. Крень, В. В. Мозгалев // Докл. НАН Беларуси. – 2007. – Т. 51, № 2. – С. 81–84.

6. Лоев А. М. Ускоренное прогнозирование прочности и долговечности технических резин / А. М. Лоев, Ю. В. Зеленев // Пластические массы. – 1986. – № 11. – С. 13–15.

7. Блюменауэр, Х. Испытание материалов / Х. Блюменауэр. – М.: Металлургия, 1979. – 448 с.

8. Бартнев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г. М. Бартнев. – М.: Химия, 1984. – 280 с.

9. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.