

Е. В. Березун, студентка; А. В. Касперович, доцент; Ж. С. Шашок, доцент

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Element-based coatings (E=Cr, Mo) deposited on carbon black P-324 by means of self-ion assisted deposition (SIAD) technique exhibit some advanced properties such as specific surface area. The SIAD modified surfaces of carbon black were examined by usage of the investigation of the surface area and porosity by High Speed Gas Sorption Analyzer NOVA 2200 (Quantachrome Corp. USA). Introduction of the modified filling compound was increased physico-mechanical properties of elastomer composition. At introduction of modified filler in tread rubber mixes, which compounding contain active filler, the increase of tensile strength is observed. From the received results follows, that the decrease of abrasability in tire rubbers is observed at introduction of the modified technical carbon.

Введение. В настоящее время имеется значительное количество фактов, подтверждающих существенную роль активности поверхности техуглерода во влиянии его на свойства резин [1]. Представления о характере активных центров и о взаимосвязи между составом химических группировок на поверхности техуглерода и свойствами резин позволяют сделать вывод о возможности воздействия на физико-механические характеристики резин путем модификации используемого углеродного наполнителя за счет введения (физически или химически) на его поверхность различных функциональных групп.

Первоначально были предприняты попытки увеличить прочность вулканизатов за счет модификации техуглерода полимерами. Однако прививка на поверхность техуглерода полистирола и полиизопрена не привела к желаемому результату. Наоборот, наблюдалось снижение усиливающей способности наполнителя в изопреновых каучуках, что связано с дезактивацией привоя ненасыщенного полиизопрена в результате его окисления в процессе приготовления образца.

Нанесение поверхностно-активных веществ (цетилметиламмоний-бромид и аэрозоль ОТ) на поверхность печного техуглерода также улучшало диспергируемость, но снижало усиливающий эффект и уменьшало сопротивление разрыву и истиранию, а также модуль вулканизатов.

Обработка канального техуглерода поверхностно-активными веществами устранила характерный для него эффект замедления вулканизации резин, повысила их прочностные характеристики.

В зарубежной и отечественной литературе имеются сведения об использовании хлорированного техуглерода для улучшения адгезионных свойств резин и повышения эффективности смоляной вулканизации. Однако хлорированный техуглерод значительно повышает склонность резин к подвулканизации и снижает радиационную стойкость вулканизатов.

Техуглерод с нанесенной на поверхность двуокисью кремния повышает эластический модуль и снижает износостойкость резин. Окисленный техуглерод замедляет вулканиза-

цию смесей, снижает модули, увеличивает сопротивление раздиру и динамическую выносливость вулканизатов.

Приведенные литературные данные показывают принципиальную возможность обеспечить резинам определенные свойства путем использования модифицированного техуглерода при соответствующем подборе химических агентов, а также перспективность его применения для создания резинотехнических изделий. В настоящее время работы по модификации техуглерода и выбору модифицирующих агентов часто носят характер предварительного исследования.

Нами были начаты работы по модифицированию поверхности техуглерода ионным ассистированием в условиях саморадиации металлами (хром, молибден).

В качестве объекта исследования был взят технический углерод П-324. Выбор металлов был обусловлен тем, что в ранее проведенных исследованиях по нанесению покрытий на поверхность резины покрытия на основе этих металлов обладали наибольшим уровнем адгезии с резиной [2].

Основная часть. Эксперименты по ионно-ассистированному нанесению покрытий на основе металлов в условиях саморадиации проводились с использованием вакуумного резонансного плазменно-дугового источника [2]. На рисунке схематически представлен ионный источник 1, создающий плазму вакуумного электродугового разряда. Этот тип ионного источника с электродами, изготовленными из материала наносимого покрытия (хром, молибден), позволяет получить регулируемые потоки ионов металла 2 с плотностью I и нейтральных атомов 3 с плотностью A . Нейтральная фракция требуемого материала испаряется в разных направлениях, осаждаясь в том числе на частицы наполнителя. Под действием разности потенциалов между высоковольтным электродом 5, на котором размещается подложка, и источником ионов 1 генерируемые ионы вытягиваются из разрядного промежутка и в соответствии с направлением напряженности электростатического поля δ устремляются к мишени, внедряясь в ее поверхность.

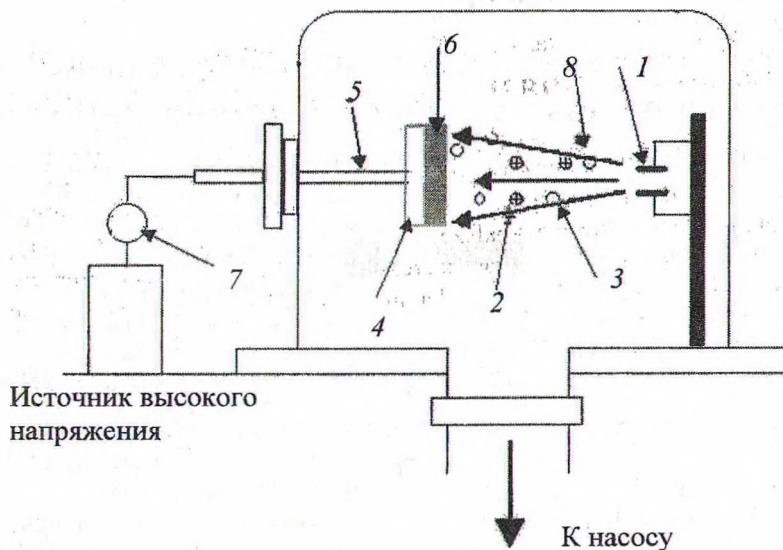


Рисунок. Схема ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях саморадиации

В результате этого формируется модифицированная поверхность мишени 6. Контроль за процессом нанесения покрытия на изделие 4 осуществляют путем изменения режима работы ионного источника 1 при интегрировании тока ионов прибором 7. Энергия assistingирующих ионов в экспериментах была в пределах 3 кэВ, вакуум составлял $\approx 10^{-2}$ Па.

Исследования влияния модифицированного технического углерода на свойства эластомерных композиций проводились с использованием ненаполненных стандартных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 (табл. 1, 2).

Таблица 1

Рецептура резиновой смеси на основе СКИ-3 по ГОСТ 14925-73

Ингредиенты	Содержание, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
СКИ-3	100
Сера	1,0
Альтакс	0,6
Дифенилгуанидин	3,0
Оксид цинка	5,0
Стеарин	1,0
<i>Итого</i>	110,6

С использованием прибора NOVA 2200 (США) в научно-исследовательской лаборатории БГТУ была определена удельная поверхность техуглерода П-324, модифицированного молибденом, и она составила $229 \text{ м}^2/\text{г}$ (для исходного техуглерода П-324 она равна $88 \text{ м}^2/\text{г}$).

Именно этот факт, по нашему мнению, может повлиять существенно на свойства эластомерных композиций.

Технический углерод (исходный и модифицированный) вводился в количествах 1, 3 и 5 мас. ч. в качестве модифицирующей добавки.

Таблица 2

Рецептура резиновой смеси на основе СКМС-30 АРКМ-15 по ГОСТ 11138-72

Ингредиенты	Содержание, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
СКМС-30 АРКМ-15	100
Сера	2,0
Альтакс	1,5
Дифенилгуанидин	0,3
Оксид цинка	5,0
Стеарин	2,0
<i>Итого</i>	110,8

Результаты исследований показали, что введение модифицированного технического углерода приводит к увеличению прочностных показателей в ненаполненных резиновых смесях на основе кристаллизующегося и некристаллизующегося каучуков (табл. 3, 4).

Введение усиливающих наполнителей оказывает различное влияние на резины ввиду особенностей строения каучука. Каучук СКИ-3 имеет регулярное строение, способен к кристаллизации, и введение усиливающих наполнителей влияет на прочностные характеристики резин на основе этого каучука.

Из табл. 3 видно, что резины на основе СКИ-3, не содержащие наполнителя, имеют условную прочность при растяжении 20,8 МПа и относительное удлинение при разрыве 715%. Введение технического углерода П-324 приводит к увеличению условной прочности при растяжении и составляет 21,8 МПа, относительное удлинение при разрыве 700%. Введение технического углерода, модифицированного хромом, способствует увеличению прочности до 23 МПа.

Физико-механические показатели резиновых смесей на основе СКИ-3

Показатель	Содержание добавок в резиновой смеси на основе СКИ-3, мас. ч.			
	0	1	3	5
<i>Добавки технического углерода П-324</i>				
Условная прочность при растяжении, МПа	20,8	–	–	21,8
Относительное удлинение при разрыве, %	715	–	–	700
<i>Добавки модифицированного технического углерода (Cr)</i>				
Условная прочность при растяжении, МПа	20,8	19,6	22	22,2
Относительное удлинение при разрыве, %	715	730	714	684
<i>Добавки модифицированного технического углерода (Mo)</i>				
Условная прочность при растяжении, МПа	20,8	23,5	23,2	23
Относительное удлинение при разрыве, %	715	774	682	644

Таблица 4

Физико-механические показатели резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15

Показатель	Содержание добавок в резиновой смеси на основе СКМС-30 АРКМ-15, мас. ч.			
	0	1	3	5
<i>Добавки технического углерода П-324</i>				
Условная прочность при растяжении, МПа	2,38	–	–	3,0
Относительное удлинение при разрыве, %	472	–	–	616
<i>Добавки модифицированного технического углерода (Cr)</i>				
Условная прочность при растяжении, МПа	2,38	1,91	2,53	3,31
Относительное удлинение при разрыве, %	472	567	590	638
<i>Добавки модифицированного технического углерода (Mo)</i>				
Условная прочность при растяжении, МПа	2,38	1,23	2,34	3,21
Относительное удлинение при разрыве, %	472	498	522	650

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что при увеличении содержания модифицированного технического углерода условная прочность вулканизатов на основе СКИ-3 несколько увеличивается.

В случае же введения усиливающих наполнителей в резиновые смеси на основе некристаллизующихся каучуков прочностные характеристики резин возрастают в несколько раз. В табл. 4 приведены результаты исследования основных физико-механических показателей резин на основе СКМС-30 АРКМ-15 с различными дозировками наполнителя.

В случае применения модифицированных марок технического углерода в дозировке 5 мас. ч. также наблюдается увеличение прочности. Так, резины на основе СКМС, не содержащие наполнителя, имеют условную прочность при растяжении 2,38 МПа, а для резин, содержащих 5 мас. ч. модифицированного технического углерода (Cr), данный показатель составляет 3,31 МПа.

Результаты исследований показали, что введение модифицированных марок технического углерода в различных дозировках приводит к увеличению прочностных показателей в

ненаполненных резиновых смесях на основе кристаллизующегося и некристаллизующегося каучуков.

При введении модифицированного технического углерода твердость резин практически не изменяется по сравнению с резинами, содержащими исходный технический углерод П-324.

Резина – многокомпонентная система, и введение даже незначительных дозировок ингредиентов способно ускорить или замедлить процесс вулканизации.

Представляло интерес исследовать влияние модифицированного технического углерода на кинетику вулканизации протекторной резины. За образцы сравнения принимали соответствующую производственную резиновую смесь без добавок.

При введении в производственные шинные резиновые смеси исследуемых добавок наблюдается незначительное снижение оптимального времени вулканизации, следовательно, процесс вулканизации несколько интенсифицируется.

В смесях при добавлении модифицированного технического углерода происходит снижение оптимального времени вулканизации до 11,20 мин, что соответствует дозировке наполнителя 5 мас. ч. (табл. 5).

Результаты испытаний шинной резиновой смеси на виброреометре ODR-2000

Показатель	Содержание добавок модифицированного техуглерода в резиновой смеси, мас. ч.			
	0	1	3	5
Минимальный крутящий момент, дНМ	6,50	3,76	3,49	4,38
Максимальный крутящий момент, дНМ	40,17	36,16	35,69	39,46
Время, необходимое для увеличения крутящего момента на 2 ед. по сравнению с минимальным крутящим моментом, мин	6,24	5,98	6,06	5,75
Время достижения заданной степени вулканизации, мин	8,60	8,22	8,31	8,03
Оптимальное время вулканизации, мин	12,14	11,57	11,41	11,20
Скорость вулканизации, дНМ/мин	8,08	8,00	8,04	8,77
Время достижения максимальной скорости вулканизации, мин	8,10	7,70	7,91	7,51

Таким образом, в исследуемой шинной смеси с введением модифицированного наполнителя происходит снижение оптимального времени вулканизации, что способствует интенсификации процесса вулканизации. Скорость же вулканизации практически не изменяется.

Из данных табл. 6, в которой указаны результаты определения физико-механических показателей исследуемых резин, видно, что при добавлении различных дозировок модифицированного наполнителя в шинные резиновые смеси относительное удлинение при разрыве изменяется, но эти изменения находятся в пределах допустимой погрешности по ГОСТ. В случае с условной прочностью при растяжении наблюдаются различные закономерности.

Таблица 6

Физико-механические показатели шинных резиновых смесей

Содержание добавок модифицированного техуглерода в резиновой смеси, мас. ч.	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа
0	480	22,46
1	560	23,38
3	550	23,30
5	530	21,26

Так, для образца с исходным техуглеродом условная прочность при растяжении равна 22,46 МПа. При добавлении модифицированного наполнителя в дозировке 1 мас. ч. условная прочность при растяжении составляет 23,38 МПа. При дозировке же 3 мас. ч. данный показатель снижается до 23,30 МПа (на 9,5% ниже образца сравнения), при дозировке 5 мас. ч. – до 21,26 МПа, что ниже пре-

дыдущего значения, а также ниже, чем для образца сравнения.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что при введении модифицированного наполнителя в протекторные резиновые смеси, рецептуры которых содержат активный наполнитель, наблюдается сначала увеличение условной прочности при растяжении, а затем при дозировке наполнителя 5 мас. ч. наблюдается снижение данного показателя. Показатель же относительного удлинения при разрыве увеличивается при введении модифицированного наполнителя в шинные резиновые смеси.

В табл. 7 приведены результаты определения истирания шинных резин. Данные исследования проводились на протектор-беговой резине.

Таблица 7

Результаты определения истирания шинных резин

Содержание добавок модифицированного техуглерода в резиновой смеси, мас. ч.	Истираемость, $\text{см}^3/\text{Дж} \cdot 10^4$	Сопротивление истиранию, $\text{Дж}/\text{мм}^3$
0	4,3	22,8
1	4,2	23,7
3	3,5	28,0
5	2,6	38,6

Заключение. Из полученных результатов следует, что в шинных резинах наблюдается снижение истираемости при введении модифицированного технического углерода. Минимальному значению истираемости $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{Дж}$ соответствует 5 мас. ч. добавки. Истираемость же резины без добавок равна $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{Дж}$.

Сопротивление истиранию увеличивается и при дозировке модифицированного технического углерода 5 мас. ч., достигая 38,6, что выше, чем для образца сравнения. Следовательно, при введении в шинные резины модифицированного технического углерода происходит уменьшение истираемости и увеличение сопротивления истиранию. В данном случае оптимальной дозировкой является 5 мас. ч.

Существует целый ряд других, более специфических методов лабораторных и стендовых испытаний резины. Лабораторные испытания простых, специально приготовленных образцов не могут отразить реальных условий эксплуатации, но позволяют строго регламентировать и упрощать условия деформации и получать хорошо воспроизводимые результаты в отличие от результатов эксплуатационных испытаний. Поэтому лабораторные испытания простых образцов являются первым и основным этапом при разработке новых или контроле качества существующих видов резиновых изделий. Знание общих закономерностей поведения резины в различных условиях помогает установить связь между лабораторными и эксплуатационными характеристиками изделия.

Литература

1. Ляпина, Л. А. Разработка и внедрение модифицированных типов технического углерода / Л. А. Ляпина, Н. Д. Захаров. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. — 178 с.
2. Касперович, А. В. Модифицирование поверхности резины ионно-ассистированным осаждением покрытий: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01 / А. В. Касперович; БГТУ. — Минск, 2002. — 30 с.
3. Исследование влияния модифицированного технического углерода на физико-механические свойства эластомерных композиций / А. В. Касперович [и др.] // Инновационные технологии в производстве СК, шин и РТИ: материалы, оборудование, изделия. Переработка и восстановление изношенных шин: экологическая безопасность и ресурсосбережение: тез. докл. междунар. науч.-практ. конф. — М., 2006. — С. 82–83.
4. Влияние модифицированного наполнителя на свойства эластомерных композиций / А. В. Касперович [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: тез. докл. XII междунар. науч.-практ. конф. — М., 2006. — С. 69–71.