

УДК 678.046.9

В. В. Мяделец, аспирант (БГТУ);
А. В. Касперович, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
В. Н. Фарафонов, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Для обеспечения рационального использования отходов производства резинотехнических изделий на основе бутадиен-нитрильного каучука изучена возможность применения в качестве модифицирующих агентов кремнийсодержащих соединений Perkasil и силана. Исследованы основные технологические и эксплуатационные характеристики эластомерных композиций, наполненных немодифицированным и модифицированным измельченным вулканизатом. Показано, что поверхностная модификация измельченного вулканизата на основе БНКС-18 А при помощи кремнийсодержащих соединений позволяет получить удовлетворительные свойства резин даже при высоком содержании модифицированных отходов в эластомерной композиции.

The possibility of application of siliceous compounds: Perkasil and silan, as modification agents is studied for support of rational using of rubbertechnical articles production wastes based on butadienenitrile rubber. The main technological and exploitation characteristics of elastomeric compositions filed by untreated and treated ground vulcanizate are researched. It's shown that surface modification of ground vulcanizate based on BNKS-18 A by siliceous compounds allows get satisfactory properties of rudders even with the high contamination of modified wastes in elastomeric composition.

Введение. Выпуск резинотехнических изделий (РТИ) способствует образованию большого количества отходов, использование которых в дисперсном виде позволит вернуть их в производство. При этом следует отметить, что использование отходов в таком состоянии в рецептуре аналогичных эластомерных композиций позволяет получить вулканизаты, не уступающие по прочностным свойствам исходным резинам [1].

Добавление в резиновые смеси измельченного вулканизата (ИВ) приводит к повышению эффективности производства РТИ за счет улучшения экологичности, снижения себестоимости продукции, экономии основного сырья.

Известно [2], что увеличение содержания измельченного вулканизата в каждой рецептуре возможно лишь до тех пределов, при достижении которых технические свойства эластомерной композиции соответствуют нормируемым значениям. В связи с этим ведется постоянный поиск рецептурных и технологических приемов, позволяющих увеличить дозировку измельченного вулканизата в эластомерных композициях при сохранении высоких физико-механических показателей.

Для достижения этой цели проводится много работ в области механохимической обработки ИВ. Механические свойства композитов, полученных с применением модифицированной измельченного вулканизата, превосходят свойства аналогичного материала, содержащего необработанные частицы измельченного вулканизата. Повышенная адгезия модифицированного ИВ к

полимерам позволяет значительно увеличить его содержание в полимерных смесях [1]. Известно [3, 4], что введение модифицированной измельченного вулканизата в матрицу в количестве 20 мас. % позволяет получать резины с удовлетворительным комплексом свойств. Однако в случае каждой конкретной эластомерной композиции необходимо установление оптимальных дозировок измельченного вулканизата, а также режимов его модификации.

Одним из направлений в разработке режимов модификации измельченного вулканизата является применение его механоактивации, которое позволяет предотвратить агломерацию частиц, увеличить поверхностную активность, а также более равномерно распределить частицы измельченного вулканизата в эластомерной матрице [4].

Кроме того, проводятся работы по химической модификации поверхности ИВ. Для обеспечения улучшенного взаимодействия между эластомерной матрицей и измельченным вулканизатом в качестве модифицирующих агентов используют пластификаторы, нитрозосодержащие соединения и др. [5].

Основная часть. Цель данной работы – исследовать возможность применения для поверхностной модификации измельченного вулканизата кремнийсодержащих соединений Perkasil и силана.

Для достижения поставленной цели были проведены испытания по определению вулканизационных характеристик, основных физико-механических и эксплуатационных показателей исследуемых эластомерных композиций.

В качестве объектов исследования были использованы резиновая смесь на основе БНКС-18 А и измельченный вулканизат (ИВ) на основе этой эластомерной композиции. ИВ был получен на дробильных вальцах и предварительно перед смешением прошел механохимическую активацию путем измельчения в планетарной мельнице «Pulverisette 6» фирмы «FRITCH» совместно с кремнийорганическими соединениями Perkasil и силаном в двух комбинациях:

- 1) ИВ + Perkasil;
- 2) ИВ + Perkasil + силан.

Perkasil относится к классу осажденных аморфных силикатов. Данный ингредиент способствует улучшению износостойкости изделий и прочности на растяжение, придает габаритную стабильность и высокую стойкость к абразии, порезам и трещинам, а также улучшает адгезию резины к металлу и резины к тканым основам, применяется в обувной промышленности и изготовлении резиновых изделий промышленного назначения [5].

Применение силана обусловлено его способностью выполнять функции агента сочетания. Кремнийорганические агенты сочетания успешно используются для улучшения физических свойств ряда неорганических наполнителей, включая силикат кальция, каолины, слюду, кремнекислоту и тальк. Реакция между бифункциональными органосиланами и частицей кремнекислоты или силиката происходит посредством взаимодействия гидрофобной алкоксигруппы силана и силанольной группы на поверхности кремнекислоты или силиката, за которой следует реакция серосодержащей функциональной группы силана с олефиновой группой эластомера с образованием ковалентно связанной структуры [6].

Приемлемый режим механоактивации был выбран на основании литературных данных [4]. Измельчение проводилось в течение 3 мин при

комнатной температуре, частоте вращения вала – 400 мин⁻¹, числе шаров – 5, размере шаров – 20 мм. Частицы полученного ИВ имели размер не более 0,5 мм. Модифицированный таким образом ИВ вводили в эластомерную композицию в различных дозировках (10, 30 и 50 мас. ч.). В качестве образцов сравнения использовали резиновые смеси, не содержащие ИВ, а также смеси с измельченным вулканизатом, не подвергнутым модификации.

Начальным этапом исследований было определение основных параметров кинетики изотермической вулканизации. Результаты исследований представлены в табл. 1. Из полученных данных видно, что для эластомерных композиций, наполненных немодифицированным измельченным вулканизатом, а также ИВ, модифицированным Perkasil, с увеличением дозировки уменьшается время достижения степени оптимальной вулканизации в сравнении с исходной резиновой смесью. Так, для композиций, которые содержат немодифицированный ИВ, максимальное уменьшение данного показателя составляет 18,6% при дозировке 50 мас. ч., а для композиций с ИВ, модифицированным Perkasil при дозировке 50 мас. ч. – 28,5%. Время достижения оптимальной степени вулканизации резиновых смесей, которые содержат измельченный вулканизат, промодифицированный Perkasil и силаном, при его дозировках 10 и 30 мас. ч. остается на уровне исходной резиновой смеси, а при 50 мас. ч. увеличивается с 8,48 до 11,71 дН · м.

Следовательно, можно предположить, что модификация комбинацией Perkasil и силана позволяет получать дополнительные сшивки, которые не могут образовываться между эластомерной матрицей и немодифицированным ИВ, а также измельченным вулканизатом, подвергнутым модификации только Perkasil.

Таблица 1

Результаты испытания резиновых смесей на кинетику вулканизации

Показатель	Без добавки	Дозировка измельченного вулканизата, мас. ч.								
		Немодифицированный ИВ			Perkasil			Perkasil + силан		
		10	30	50	10	30	50	10	30	50
M_{\min}	5,82	8,40	11,79	15,4	8,81	12,92	17,53	10,19	12,08	18,59
M_{\max}	52,92	53,49	52,92	53,08	54,83	55,59	54,79	59,23	55,65	61,34
τ_{50}	5,95	5,26	4,74	4,12	5,35	4,34	3,96	5,15	4,71	4,09
τ_{90}	8,48	7,98	7,55	6,9	7,85	6,60	6,06	8,24	8,88	11,71
τ_{\max}	5,93	5,15	4,56	3,96	5,31	4,27	3,87	5,02	4,50	3,73
R_S	13,06	12,30	11,95	12,00	12,89	13,28	12,60	13,41	12,36	12,25

Примечание. M_{\min} – минимальный крутящий момент, дН · м; M_{\max} – максимальный крутящий момент, дН · м; τ_{50} – время достижения заданной степени вулканизации, мин; τ_{90} – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин; τ_{\max} – время достижения максимальной скорости вулканизации, мин; R_S – скорость вулканизации, дН · м/мин

На следующем этапе были определены основные физико-механические параметры эластомерных композиций, а также стойкость резин к тепловому старению (табл. 2). Установлено, что введение измельченного вулканизата во всех исследуемых дозировках в резиновые смеси на основе БНКС-18 А приводит к уменьшению условной прочности при растяжении на 19–36%, а относительного удлинения при разрыве – на 31–47%.

При этом для эластомерных композиций, содержащих немодифицированный измельченный вулканизат, а также резиновую крошку, модифицированную Perkasil, снижение прочностных свойств составляет 28–35%. Условная прочность при растяжении образцов резин, наполненных резиновой крошкой, промодифицированной Perkasil и силаном, уменьшается на 20%. Следует отметить, что увеличение дозировки данного ИВ практически не оказывает влияния на изменение условной прочности при растяжении. Это позволяет предположить возможность образования более прочных поперечных связей, которые соединяют эластомерную матрицу с частицами измельченного вулканизата, при использовании двойной комбинации модифицирующих агентов.

Для оценки стойкости резин к тепловому старению образцы были подвергнуты воздействию повышенной температуры (100°C) в воздухе в течение 72 ч. Результаты исследований показали, что для всех опытных композиций имеет место снижение по отношению к исход-

ной резине как условной прочности при растяжении (на 48–51%), так и относительного удлинения при разрыве (на 45–57%).

Исследуемые эластомерные композиции, содержащие измельченный вулканизат, имеют примерно одинаковую стойкость к воздействию температуры и кислорода воздуха, о чем свидетельствуют рассчитанные значения коэффициентов старения по условной прочности при растяжении. Следует отметить, что увеличение дозировки измельченного вулканизата практически не оказывает влияния на изменение термостойкости резин.

Эластомерные композиции на основе БНКС-18 А находят широкое применение в производстве уплотнительных изделий, эксплуатирующихся в агрессивных средах и при воздействии статических нагрузок. Поэтому следующим этапом стало определение относительной остаточной деформации сжатия (ООДС) после термического старения в воздухе, а также степени набухания. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

ООДС после термического старения в воздухе в течение 24 ч при температуре 100°C для исследуемых резин увеличивается в сравнении с исходной. Однако следует отметить, что с возрастанием содержания измельченного вулканизата, модифицированной Perkasil и силаном, у эластомерных композиций увеличивается сопротивление накоплению остаточных деформаций. Так, для данных композиций при дозировке ИВ, равной 10 мас. ч., ООДС на 28,5% выше, чем у исходной резины, а при 50 мас. ч. – только на 4,4%.

Таблица 2

Физико-механические показатели исследуемых резин

Дозировка измельченного вулканизата, мас. ч.	До старения		После старения в воздухе в течение 72 ч при 100°C		Коэффициенты старения по условной прочности
	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	
Без добавки	190	12,6	165	10,5	0,83
Немодифицированный ИВ					
10	130	9,0	90	5,1	0,56
30	120	8,5	80	4,8	0,56
50	120	8,1	80	4,6	0,57
ИВ, модифицированный Perkasil					
10	130	8,5	70	5,1	0,60
30	120	9,3	90	5,2	0,56
50	110	9,0	90	5,1	0,56
ИВ, модифицированный Perkasil и силаном					
10	130	10,2	90	5,4	0,53
30	110	10,2	80	4,8	0,47
50	100	9,9	70	5,2	0,53

Таблица 3

Значения относительной остаточной деформации сжатия (ООДС), концентрации поперечных связей и изменение массы после выдерживания в растворителе ASTM № 3 исследуемых резин

Дозировка ИВ, мас. ч.	ООДС, %	Концентрация поперечных связей	Изменение массы после выдерживания образца в растворителе ASTM № 3, %
Без добавки	16,0	$2,49 \cdot 10^{-4}$	2,68
Немодифицированный ИВ			
10	18,5	$2,44 \cdot 10^{-4}$	2,25
30	19,1	$2,37 \cdot 10^{-4}$	1,68
50	22,8	$2,17 \cdot 10^{-4}$	1,75
ИВ, модифицированный Perkasil			
10	22,3	$2,10 \cdot 10^{-4}$	1,67
30	18,8	$2,30 \cdot 10^{-4}$	1,30
50	23,1	$1,90 \cdot 10^{-4}$	0,69
ИВ, модифицированный Perkasil и силаном			
10	20,6	$2,30 \cdot 10^{-4}$	0,30
30	17,2	$2,44 \cdot 10^{-4}$	0,72
50	16,7	$2,53 \cdot 10^{-4}$	1,09

Все исследованные эластомерные композиции, содержащие ИВ, имеют большую стойкость к действию агрессивных сред, чем исходная резина. Так, для композиций, наполненных немодифицированным измельченным вулканизатом, изменение массы после выдерживания в растворителе ASTM № 3 на 16–37% ниже, чем у резины без добавки ИВ, а у образцов, содержащих измельченный вулканизат, модифицированный Perkasil и силаном, при дозировке 10 мас. ч. снижение данного показателя достигает 88,8%.

Концентрация поперечных связей была рассчитана на основании данных испытаний стойкости к действию агрессивных сред. Максимальная концентрация поперечных связей наблюдается для образцов с содержанием 30 мас. ч. крошки, совмещенной с Perkasil, и для образца с содержанием 50 мас. ч. крошки, совмещенной с Perkasil и силаном. Для этих образцов наблюдаются и минимальные значения ООДС.

Заключение. Поверхностная модификация измельченного вулканизата на основе БНКС-18 А при помощи кремнийсодержащих соединений улучшает его совместимость с эластомерной матрицей, что подтверждается результатами исследований, и, тем самым, позволяет сделать вывод о возможности применения Perkasil и силана в качестве модифицирующих агентов.

Следует отметить, что применение Perkasil и силана для модификации измельченного вулканизата дает лучший эффект, чем применение только Perkasil. В случае применения только Perkasil условная прочность при растяжении снижается на 26–35%, ООДС на 17–45%, а при использовании применения Perkasil и силана

данные показатели уменьшаются на 19–21% и на 4–28% соответственно. Таким образом, использование комбинации веществ Perkasil и силана позволяет получить удовлетворительные свойства резин даже при высоком содержании модифицированной измельченного вулканизата в эластомерной композиции.

Литература

1. Использование отходов каучуков в производстве вспомогательных формовых РТИ / Н. Ф. Ушмарин [и др.] // Каучук и резина. – 2008. – № 4. – С. 40–41.
2. Мигаль, С. С. Вторичное использование резины / С. С. Мигаль, Е. И. Щербина. – Минск: БГТУ, 2001. – 92 с.
3. Применение мелкодисперсного порошка резины на основе этилен-пропиленового каучука в рецептуре резиновых смесей на основе этого каучука / М. В. Адов [и др.] // Каучук и резина. – 2009. – № 6. – С. 32–34.
4. Влияние режима механоактивации измельченного вулканизата на важнейшие эксплуатационные свойства уплотнительных резин / А. А. Христофорова [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2008. – № 1. – С. 73–76.
5. Пичугин, А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин: монография / А. М. Пичугин. – М.: НИИШП, 2008. – 383 с.
6. Технология резины: рецептуростроение и испытания / под ред. Дж. С. Дика; пер. с англ. под ред. В. А. Шершенева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.

Поступила 28.02.2013