

УДК 678.062.5

Профессор О.В. Карманова, соискатель Д.Н. Муромцев  
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров. тел. (473) 249-92-37, +7 930-401-32-09  
E-mail: karolga@mail.ru

профессор С.Я. Пичхидзе  
(Саратов. гос. техн. ун-т. им. Ю.А. Гагарина) кафедра биотехнических и медицинских аппаратов и систем. тел. +7 927-278-16-55  
E-mail: serg5761@yandex.ru

Professor O.V. Karmanova, competitor D.N. Muromtsev  
(Voronezh state university of engineering technologies) Department of chemistry and chemical technology organic compounds and polymer processing. phone (473) 249-92-37, +7 930-401-32-09  
E-mail: karolga@mail.ru

professor S.Ia. Pichkhidze  
(Saratov state technical university named after Yuri Gagarin) Department of biotech and medical devices and systems. phone +7 927-278-16-55  
E-mail: serg5761@yandex.ru

## **Влияние параметров смешения на реологические и внешневидовые характеристики резиновых смесей неформовых профилей**

## **Influence of mixing parameters on the rheological and surface appearance characteristics of rubber compounds unshaped profiles**

Реферат. Исследовано влияния степени диспергирования технического углерода на реологические и внешневидовые характеристики резиновых смесей на основе этиленпропиленового каучука СКЭПТ-50. Образцы неформовых резиновых смесей получены с применением резиносмесителя Farel BR1600, испытания проводили на анализаторе перерабатываемости резин RPA2000, экструдер холодного питания Rubicon ЕЕК 32.12 L-4,0/90 с реометрической головкой, формирующим отверстием типа Garvey. Оценка качества поверхности получаемых экструдатов модельных резиновых смесей осуществлялась по показателям вздутия и пористости, резкости и постоянства края под углом 30°, мягкости поверхности, остроте и устойчивости углов. Установлено влияние продолжительности смешения на степень диспергирования технического углерода, упруго-вязкостные и экструзионные характеристики резиновых смесей. Показано, что с увеличением степени диспергирования технического углерода наблюдается снижение эффективной вязкости  $\eta_{эф}$  и вязкости по Муни исследуемых образцов. Для оценки реологических и технологических свойств резиновых смесей применялся показатель тангенс угла механических потерь  $tg\delta$ . Показана взаимосвязь изменения значений  $tg\delta$  и свойств резиновых смесей в ходе приготовления композиций каучука с техническим углеродом. На зависимостях  $tg\delta$  от продолжительности смешения каучука с наполнителем выделены три основные зоны изменения реологических и технологических свойств резиновых смесей, что позволяет контролировать и вносить корректировки в режим приготовления композиций в реальных условиях производства. Проведена оценка качества смешения по внешневидовым характеристикам неформовых профилей. Полученные закономерности легли в основу разработки рекомендаций по выбору оптимальных режимов смешения в производстве и при контроле качества серийных резиновых смесей.

Summary. Influence the degree of dispersion of the carbon black on the rheological characteristics of the surface appearance and rubber mixtures based on ethylene-propylene rubber EPDM-50 was investigated. Effect of mixing time on the degree of dispersion of the carbon black elastic-viscous and extrusion characteristics of rubber compounds were found. Component tangent of the angle of mechanical losses  $tg\delta$  to evaluate the rheological and technological properties of the rubber compounds used. Relationship changes  $tg\delta$  values and properties of rubber compounds in the preparation of the compositions of rubber with carbon black was shown. On the curves of the length of the mixing  $tg\delta$  rubber filler identified three main areas of change in the rheological and technological properties of rubber compounds. This allows you to monitor and make adjustments to the mode of preparation of the compositions in the real world of production. evaluation of the quality of mixing in surface appearance characteristics unshaped profiles was conducted. The resulting patterns formed the basis for the development of recommendations for the selection of optimal blending modes in the production and quality control of production of rubber compounds.

*Ключевые слова:* степень диспергирования, тангенс угла механических потерь, этиленпропиленовый каучук, внешневидовые свойства экструдата.

*Keywords:* degree of dispersion, the tangent of mechanical loss, ethylene-propylene rubber, surface properties of the extrudate.

---

© Карманова О.В., Муромцев Д.Н.,  
Пичхидзе С.Я., 2014

Смешение каучуков с компонентами резиновых смесей, различающихся формой, агрегатным состоянием, скоростью распределения в каучуке, представляет сложную техническую задачу, которую приходится решать в условиях повышенных температур, ускоряющих механические процессы взаимодействия каучуков с ингредиентами смеси. Смешение как начальный этап производства резиновых изделий во многом определяет их качество. Высокая однородность физико-химических характеристик смеси достигается только при равномерном распределении ингредиентов в объеме каучука [1].

Основным показателем качества смесей и резин является степень диспергирования материалов, связанная с максимальными и средними значениями напряжений сдвига, реализуемыми в ходе смешения, и с работой смешения.

В общепринятой практике контроля качества смешения проводят анализ зависимости потребления мощности от времени смешения. Контроль процесса состоит в предварительном замере требуемой величины энергии смешения, и по показаниям интегратора мощности, суммирующего работу на всех этапах смешения, определяется момент выгрузки смеси, соответствующий минимально допустимой энергии смешения при условии достижения смеси оптимальной температуры выгрузки и/или требуемой по режиму длительности процесса смешения. Учитывают при этом необходимость пластикации каучуковой части смеси для получения смеси с удовлетворительными технологическими свойствами [1-2].

Зарубежные фирмы в качестве метода экспресс-контроля качества резиновых смесей рекомендуют измерение разбухания смеси после шприцевания и установление взаимосвязи разбухания экструдата со степенью диспергирования технического углерода и пластикацией каучуков.

Следует учитывать, что многокомпонентные резиновые смеси являются сложными объектами реологического исследования, и отсутствие данных по реологии зачастую приводят к снижению экономической эффективности процессов приготовления резиновых смесей. От реологических (вязкоупругих и пластоэластических) свойств в значительной степени зависит технологичность или перерабатываемость каучуков и резиновых смесей. В этой связи изучение влияния параметров смешения технического углерода с каучуком на реологические и внешневидовые характеристики эластомеров является актуальной задачей.

Получение результатов лабораторных испытаний позволяет заранее предсказать аномалии, возникающие при обработке материалов на производственном оборудовании, а также устранить причины возникновения трудностей на отдельных стадиях производства [2-3].

Цель работы заключалась в установлении влияния параметров процесса смешения на реологическое поведение и внешневидовые характеристики резиновых смесей на основе этиленпропиленовых каучуков, применяемых для изготовления длинномерных профилей.

В качестве объектов исследования были выбраны применяемые для изготовления оконных уплотнителей автомобилей резиновые смеси на основе этиленпропиленового каучука марки СКЭПТ-50, полученные при разных режимах смешения. Смеси содержали 100 мас.ч технического углерода П-514, 20 мас.ч. масла ПМ на 100 мас.ч. каучука.

Изготовление модельных резиновых смесей осуществлялось в резиносмесителе Farrel BR1600 при частоте вращения роторов 65 мин<sup>-1</sup>, коэффициенте заполнения камеры 0,65, температуре смешения 100 °С.

Для исследования образцов резиновых смесей был использован анализатор перерабатываемости резин RPA2000 (Alpha Technologies). Определение тангенса угла механических потерь (tgδ) осуществлялось при частоте 0,1 Гц, температуре 80 °С в диапазоне деформаций от 0,3 % до 1000 % (от 0,02 до 72 degrees).

Для определения реологических и внешневидовых характеристик экструдата применялся лабораторный экструдер холодного питания Rubicon ЕЕК 32.12 L-4,0/90, оснащенный реометрической головкой со щелевым измерительным каналом, регулируемым байпас-клапаном, калиброванной диафрагмой, датчиками давления и температуры, а также формирующим отверстием типа Гарвей (Garvey). Эксперимент проводился при температурах: шнека – 75 °С, цилиндра – 75 °С, формирующего инструмента – 80 °С, что соответствует реальным производственным условиям. Скорость вращения шнека составляла 20 мин<sup>-1</sup>.

Исследование экструдиремости модельных резиновых смесей и качества поверхности экструдата осуществлялось в соответствии со стандартом ASTM D 2230-96 [4] по показателям вздутия и пористости, резкости и постоянства края под углом 30°, мягкости поверхности, остроте и устойчивости углов.

Вязкость по Муни MS(1+4)100 °С оценивалась на вискозиметре MV2000 (Alpha Technologies) согласно ASTM D1646-07 [5].

Степень диспергирования технического углерода в резиновой смеси определялась по ASTM D2663-08 (метод А) [6].

Из полученных результатов исследования реологических свойств смесей (таблица 1) видно, что с увеличением степени диспергирования технического углерода наблюдается снижение эффективной вязкости  $\eta_{\text{эф}}$  и вязкости по Муни.

Т а б л и ц а 1

Влияние времени смешения на степень диспергирования технического углерода и экструзионные характеристики резиновых смесей

Общее время смешения, мин	Степень диспергирования технического углерода, %	Вязкость по Муни, усл.ед.	Эффективная вязкость $\eta \times 10^{-6}$ , Па $\times$ с	Качество поверхности экструдата	Производительность экструдера, м <sup>3</sup> /ч
3	58	72,9	0,041	4-3-1-1	5117
4	64	70,5	0,030	4-3-2-1	4375
5	70	65,7	0,024	4-3-3-3	3748
7	75	62,1	0,024	4-4-3-3	3611
10	86	56,2	0,021	4-4-4-4	4690
12	88	54,3	0,020	4-4-4-4	5045
15	93	53,6	0,018	4-4-4-3	5206
17	93	50,0	0,017	4-3-2-2	5343
19	93	50,1	0,017	4-3-2-2	5440

Экструзионные характеристики улучшаются с возрастанием степени диспергирования технического углерода. Следует отметить, что производительность экструдера с увеличением степени диспергирования технического углерода проходит через минимум. Можно сделать вывод, что это поведение обусловлено степенью диспергирования технического углерода в полимерной матрице и интенсивностью взаимодействия полимер-технический углерод.

При минимальной степени диспергирования реологическое поведение резиновой смеси в большей степени обусловлено свойствами полимера, который слабо подвержен влиянию технического углерода и находится, в основном, в свободном состоянии. С увеличением степени диспергирования возрастает доля связанного полимера, в результате чего увеличивается плотность потока и достигается предел текучести, которые приводят к образованию сажекаучукового геля и повышению жесткости резиновой смеси.

С увеличением продолжительности смешения появляются проблемы, связанные с трудностью обработки резиновой смеси на экструдере: возникают трещины и рваные кромки у экструдата. Таким образом, имеются противоречия: с одной стороны – с увеличением диспергирования технического углерода улучшается шприцуемость, каркасность заготовок, качество поверхности экструдата, связанное с образованием тиксотропной структу-

ры, а с другой стороны – с увеличением продолжительности смешения возможны трещины и рваные кромки экструдата. В процессе смешения резиновых смесей возникают явления, неоднозначно влияющие на комплекс реологических и технологических свойств резиновых смесей. Поэтому в условиях реального производства для получения резиновых смесей высокого качества данные явления необходимо учитывать и регулировать.

На рисунке 1 представлен график зависимости  $\text{tg} \delta$  резиновых смесей на основе СКЭПТ-50 от времени смешения, на котором выделены три условные зоны. Для I зоны характерен значительный рост значений  $\text{tg} \delta$  с увеличением времени смешения. Этому участку соответствует неудовлетворительный внешний вид экструдата. Зоне II, находящейся в оптимуме смешения (равновесное состояние) на лабораторном смесителе, соответствуют незначительное изменение  $\text{tg} \delta$  и стабильные реологические и технологические свойства, выраженные устойчивостью потока шприцевания, удовлетворительным качеством поверхности экструдата и каркасностью. В зоне III ярко выражены изменения показателя  $\text{tg} \delta$  после 15 минут смешения, характеризующиеся изменением реологических (увеличение густоты потока) и технологических (увеличение энергозатрат, появление разрывов и рваных кромок экструдата) свойств резиновых смесей.

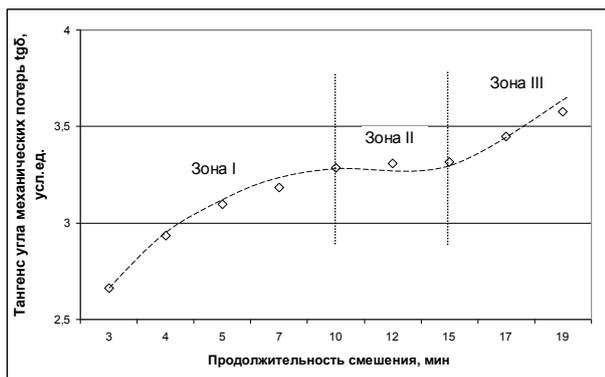


Рисунок 1. Диаграмма изменения  $tg\delta$  в процессе смешения этиленпропиленового каучука с техническим углеродом

### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров: монография. Воронеж: ВГТА, 2003. 871 с.
- 2 Вострокнутов Е.Г., Новиков М.И., Новиков В.И., Прозоровская Н.В. Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы, технология, оборудование). М.: Химия, 1980. 280 с.
- 3 Дик Дж.С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
- 4 ASTM D2230-96. Стандартный метод испытания свойств каучуков. Экструдирваемость невулканизированных смесей.
- 5 ASTM D1646-07. Стандартные методы испытаний каучука – вязкость, релаксация напряжений и предвулканизационные характеристики (вискозиметр Муни).
- 6 ASTM D2663-08. Стандартные методы испытаний технического углерода. Дисперсия в резине.

### REFERENCES

Таким образом, с помощью показателя  $tg\delta$  можно максимально быстро и с минимальными затратами оценивать изменение реологических, технологических свойств резиновых смесей. Полученные данные необходимы для разработки рекомендаций по выбору режимов переработки резиновых смесей на последующих технологических переделах с целью повышения качества готовых изделий.

- 1 Shutilin Yu. F. Spravochnoe posobie po svoistvam i primeneniiu elastpmerov [Handbook on properties and applications of elastomers]. Voronezh, VGTA, 2003. 871 p. (In Russ.).
- 2 Vostroknutov E.G., Novikov M.I., Novikov V.I., Prozorovskaia N.V. Pererabotka kauchukov i razinovyx smesei (reologicheskie osnovy, tekhnologiya, oborudovaniie) [Processing of rubber and compounds (rheology bases, technology, equipment)]. Moscow, Khimiia, 1980. 280 p. (In Russ.).
- 3 Dick Jh. S. Rubber Technology: Compo unding and Testing for Performance. Saint Petersburg, Fundamentals and Technologies, 2010. 620 p.
- 4 ASTM D2230-96. Standartnyi metod ispytaniia svoistv kauchukov. Ekstrudiruemost' nevulkanizirovannykh smesei [Standard Test Method for Rubber Property. Extrudability of Unvulcanized Compounds]. (In Russ.).
- 5 ASTM D1646-07. Standartnye metody ispytaniia kauchuka – viazkost', relaksatsiia napriazhenii i predvulkanizatsionnye kharakteristiki (viskozimetr Muni) [Standard Test Methods for Rubber – Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer)]. (In Russ.).
- 6 ASTM D2663-08. Standartnye metody ispytaniia tekhnicheskogo ugleroda. Dispersiia v rezine [Standard Test Methods for Carbon Black. Dispersion in Rubber]. (In Russ.).