

УДК 661.24

Профессор В.И. Корчагин, ассистент А.В. Протасов,
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра инженерной экологии и техногенной безопасности, тел. (473) 249-60-24

профессор С.Г. Тихомиров,
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра информационных и управляющих систем, тел. (473) 255-38-75

профессор В.В. Моисеев
Банк инноваций, г. Воронеж, тел. 8-919-180-88-30

Структурные превращения в наполненном активным техуглеродом бутадиен-стирольном каучуке при деформировании через капилляр

С помощью капиллярного реометра получены эмпирические зависимости изменения содержания углерод-каучукового геля от скорости сдвига, степени наполнения, температуры и продолжительности воздействия в наполненном техуглеродом марки К-354 бутадиен-стирольном каучуке СКС-30АРК.

Use capillary viscometry has allowed to receive empirical dependences of change of the maintenance carbon-kauchuvogo of gel from speed of shift, degree of filling, temperatures and durations of influence in filled with technical carbon of mark K-354 butadien-stirolnom rubber SKS-30ARK.

Ключевые слова: бутадиен-стирольный каучук, структурные превращения, активный техуглерод, капиллярная вискозиметрия.

Параметры переработки резиновых смесей на основе саженаполненных бутадиен-стирольных каучуков зависят от характера взаимодействия матрицы полимера с частями техуглерода.

Мерой взаимодействия полимера с наполнителем служит количество образующегося углерод-каучукового геля, структура и свойства которого влияют на текучесть наполненной системы, величину и характер изменения усилий, необходимых для переработки.

На пластозластические показатели резиновых смесей оказывают влияние структурные превращения в эластомерной матрице во время их приготовления в резиносмесителе или вальцах. При введении наполнителя в бутадиен-стирольный каучук на охлаждаемых вальцах вклад механических напряжений в активацию химических процессов является решающим. С повышением температуры проявляется воздействие тепловой энергии, и роль механических напряжений уменьшается в активационном процессе. При высоких

температурах доминирует термическая деструкция, а наличие кислорода в зоне переработки способствует проявлению термоокислительной деструкции.

Принято выделять две основные особенности механизма механохимических реакций [1]:

1) первичной реакцией является разрыв молекул каучука с образованием свободных полимерных радикалов;

2) свободные радикалы могут вступать во вторичные реакции, приводящие либо к обрыву цепи, либо к ее разветвлению.

Введение в каучук ингредиентов может существенно изменять ход реакций, протекающих после разрыва цепи. Поверхность частиц техуглерода содержит активные химические группы, в том числе гидроксильные, карбоксильные и хинонные, т.е. частицу техуглерода можно рассматривать как полифункциональный акцептор радикалов, который способен взаимодействовать с активированной полимерной цепью. В случае присоединения этих функциональных групп к полимерным свободным радикалам, частица техуглерода может оказаться связанной с одной или большим числом механически

разорванных молекул каучука. Дальнейшее механотермическое воздействие может привести к образованию нерастворимой сетки из каучука и техуглерода [2].

В этой связи актуальной проблемой является изучение влияния режимов переработки: механического и термического воздействия с учетом среды на процессы механо- и термомеханохимических превращений в системе каучук – техуглерод.

В качестве объекта изучения служил бутадиен-стирольный каучук СКС-30АРК, наполненный активным техуглеродом марки К354 на стадии латекса при диспергирующем воздействии ультразвукового поля.

Моделирование процессов, протекающих при переработке в высокоскоростном оборудовании, проводили с помощью автоматического капиллярного реометра «Smart RHEO 1000» в широком интервале скоростей сдвига и температуры.

Оценка вклада механического воздействия проводилась на реометре при температуре 50 °С с использованием капилляра диаметром 1,0 мм, длиной $L_k = 5,0$ и 20,0 мм с варьированием скорости опускания поршня в интервале 0,5–17,5 мм/с.

Основные показатели, характеризующие процессы структурообразования полимерной системы при деформировании через капилляр длиной 5 мм, представлены на рис. 1, 2

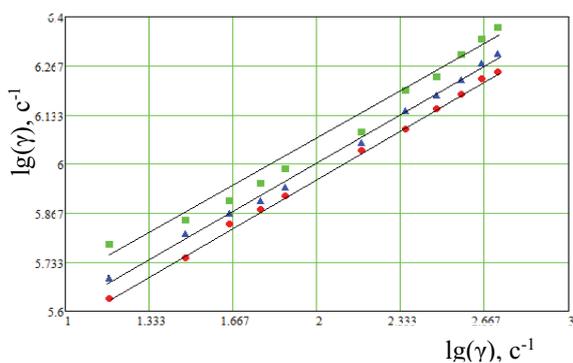


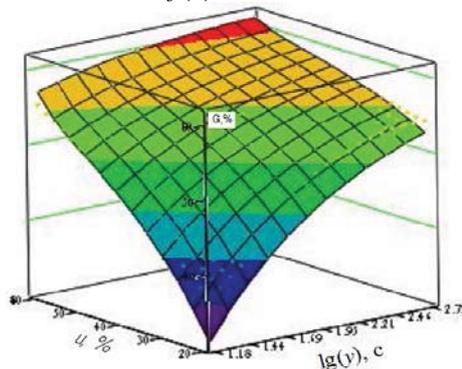
Рис. 1. Изменение напряжения сдвига от скорости сдвига при температуре 80 °С, для композиций каучук–техуглерод: 100–20; 100–40; 100–60

Получена эмпирическая зависимость, характеризующая изменение содержания углерод – каучукового геля в зависимости от скорости сдвига и степени наполнения при температуре 50°С:

$$G(\gamma, v) = -ha(v)e^{-hk(v)} + hb(v)$$

где $ha(v)$, $hb(v)$, $hc(v)$ – функции коэффициентов вида:

$$f(v) = av^b + c. \quad (1)$$



б

Рис. 2. Содержание углерод-каучукового геля в зависимости от степени наполнения и скорости сдвига при температуре 50°С

Значения коэффициентов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1
Эмпирические коэффициенты функции (1)

Функция	Значение коэффициентов		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$ha(v)$	$-4,817 \cdot 10^6$	$1,307 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^6$
$hb(v)$	$2,2 \cdot 10^5$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$-2,18 \cdot 10^5$
$hk(v)$	0	25,5	0,98

С увеличением скорости сдвига возрастают напряжения сдвига (рис. 1), что способствует увеличению числа разрывов полимерных цепей, вследствие чего общее содержание углерод-каучукового геля достигает значения порядка 50 % (мас.). В ходе определения углерод-каучукового геля в наполненном каучуке отмечалось преимущественно хемосорбционное взаимодействие, но при этом частично присутствовал рыхлый гель, что указывает на наличие адсорбционного взаимодействия.

Исследовали влияние термомеханического воздействия на образование связанного каучука с техуглеродом проводили в интервале температур 90 – 180 °С с постоянной скоростью продавливания 0,5 мм/с, с использованием капилляра длиной 5 мм (рис. 3, 4).

С увеличением температуры в интервале от 90 до 150 °С при постоянной скорости сдвига наблюдалось снижение напряжение сдвига (рис. 3). Однако повышение температуры свыше 150 °С сопровождалось

возрастанием напряжения сдвига, при этом увеличивалось содержание углерод-каучукового геля в наполненном каучуке. Содержание геля достигало максимального значения и составляло порядка 70 % (мас.) в исследуемой области температур, при этом отсутствовал рыхлый углерод-каучуковый гель.

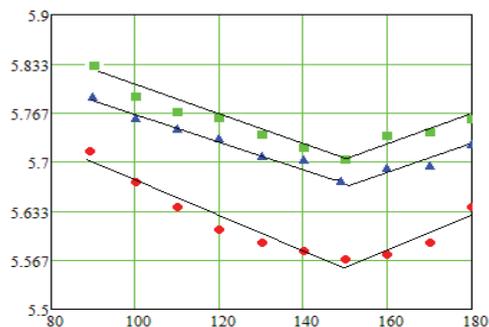


Рис. 3. Зависимость напряжения сдвига от температуры, для композиций каучук-техуглерод: 100–20; 100–40; 100–60 при постоянной скорости сдвига 0,5 мм/с

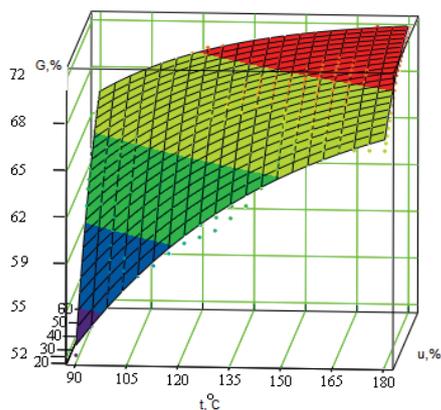


Рис. 4. Содержание углерод-каучукового геля в зависимости от степени наполнения и температуры

Изменения содержания углерод-каучукового геля в зависимости от температуры и степени наполнения описывается следующим выражением:

$$G(t, v) = -ha(v)e^{-hk(v)} + hb(v)$$

где $ha(v)$, $hb(v)$, $hc(v)$ – функции коэффициентов вида:

$$f(v) = av^b + c \quad (2)$$

Значения коэффициентов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2
Эмпирические коэффициенты функции (2)

Функция	Значение коэффициентов		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$ha(v)$	$-8,4 \cdot 10^5$	$3,32 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^5$
$hb(v)$	$4,4 \cdot 10^4$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$-4,35 \cdot 10^4$
$hc(v)$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	1,75	0,015

При более жестких режимах внешнего воздействия - максимальной скорости сдвига и температуре 180 °С – наблюдаются критические напряжения сдвига, которые сопровождаются глубокими деструкционными процессами – снижением гелеобразования и получением пористого рыхлого экструдата.

Увеличение внешней механической нагрузки оказывает несущественное влияние на образование углерод-каучукового геля при деформировании наполненного техуглеродом бутадиен-стирольного каучука при температуре ниже 150 °С (табл.3).

Использование капилляра большей длины (20 мм) позволило развить максимальное давление продавливания до 50 МПа. Установлено, что при достижении максимального механического воздействия отмечается снижение содержания углерод-каучукового геля (табл. 4). При этом отмечается более интенсивное влияние степени наполнения на образование углерод-каучукового геля.

Т а б л и ц а 3

Влияние условий деформирования через капилляр длиной 5 мм наполненного техуглеродом бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК на содержание углерод-каучукового геля

Степень наполнения композиции, %	Скорость продавливания, мм/с	Давление, МПа	Содержание геля, %
20	0,1661	9,7	53,04
	0,3341	11,2	56,66
	0,6663	13,4	58,5
	1,3320	15,8	58,16
40	0,1661	11,6	55,1
	0,3341	13,19	57,95
	0,6663	14,9	57,92
	1,3320	16,7	57,23
60	0,1661	14,64	62,9
	0,3341	16,3	64,16
	0,6663	19,24	64,03
	1,3320	20,2	65,08

Снижение образования углерод-каучукового геля при максимальном механическом воздействии связано с нарушением режима течения. Течение по вязкому механизму при высоких значениях напряжения сдвига не развивается, а каучук переходит в вынужденное высокоэластическое состояние и при деформировании через капилляр перемещается всей массой, испытывая сопротивление внешнего трения по стенкам капилляра. В источнике [3] проведен анализ механизмов «течения» высоконаполненных каучуков при критических параметрах деформирования через капилляр.

Т а б л и ц а 4

Влияние условий деформирования через капилляр длиной 20 мм наполненного теуглеродом бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК на содержание углерод-каучукового геля

Степень наполнения композиции, %	Скорость продавливания, мм/с	Давление, МПа	Содержание геля, %
20	0,1661	26,228	46,34
	0,3341	30,742	49,11
	0,6663	33,005	50,28
	1,3320	37,046	54,19
40	0,1661	33,3	57,35
	0,3341	37,14	61,38
	0,6663	42,03	63,55
	1,3320	44,9	62,59
60	0,1661	29,3	58,59
	0,3341	38,04	64,59
	0,6663	47,8	67,87
	1,3320	56,1	62,07

Анализ структурных превращений при деформировании через капилляр наполненного активным теуглерод бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК показал, что кратность продавливания через капилляр способствует снижению напряжения сдвига и некоторому повышению содержания углерод-каучукового геля.

На капилляре с большей длиной данное поведение наблюдается до третьего пропуска, после чего напряжение сдвига начинает возрастать, а содержание геля оставаться практически постоянным. При высоких скоростях сдвига структура композиции неустойчива, снижается эластическая составляющая, полученный экструдат разрушается (рис. 5).

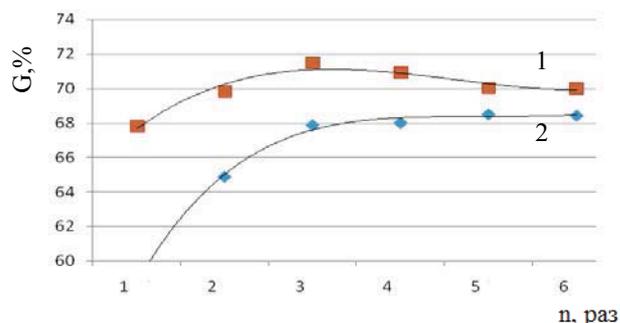


Рис. 5. Образование геля в зависимости от кратности пропуска образцов через капилляр: 1 – Lк = 5 мм, диаметр 1 мм; 2 – Lк = 20 мм

Это может быть связано с тем, что длительное механотермическое воздействие на наполненные эластомеры с активными наполнителями приводит к частичному разрушению геля. Кислород воздуха выступает в качестве акцептора радикалов, образующихся при механическом разрыве макромолекул, и деструктивные процессы начинают преобладать над процессами гелеобразования [2].

Таким образом, деформирование через капилляр с различной скоростью сдвига наполненного активным теуглеродом марки К-354 бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК позволяет оценивать структурные превращения в зависимости от степени наполнения, температуры и продолжительности воздействия.

Применение метода капиллярной вискозиметрии при изучении структурных превращений в наполненных активным теуглеродом каучуках позволяет прогнозировать режимы переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Краус, Дж. Усиление эластомеров [Текст] / Дж. Краус; пер. с англ. под ред. К.А. Печковской. – М.: Химия, 1968. – 483 с.
2. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров [Текст] / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж, 2003. – 871 с.
3. Корчагин, В.И. Критические параметры деформирования высоконаполненных каучуков при течении в канале круглого сечения [Текст] / В.И. Корчагин // Каучуки и резина. - 2004. - № 6. - С. 4 – 7.