

Доцент А.В. Протасов, зав. кафедрой В.И. Корчагин,
Н.А. Михалева
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра инженерной экологии, тел. (473) 249-60-24

Использование ультразвука при жидкофазном наполнении активным техуглеродом бутадиен-стирольных каучуков

Использование ультразвуковых технологий на стадии совмещения активного ТУ марки К 354 и каучука СКС-30АРК сокращает время приготовления резиновой смеси с 27 до 17 мин, обеспечивает её высокие пласто-эластические свойства и требуемые физико-механические показатели вулканизатов.

The use of ultrasound technology at the stage of combining the active TU 354 K brand and rubber SKS-30ARK shorter preparing rubber from 27 to 17 minutes, providing its high-elastic properties of reservoir and the required physical and mechanical properties of vulcanized rubber.

Ключевые слова: бутадиен-стирольный каучук, активный техуглерод, ультразвуковое диспергирование

Известно [1], что ненаполненные серные вулканизаты некристаллизующегося бутадиен-стирольного каучука (например, СКС-30 АРКП) имеют прочность 2,0-3,0 МПа. Введение 30 мас. ч. техуглерода марки №220 на 100 мас. ч. каучука увеличивает прочность вулканизатов на его основе на порядок – до 30 МПа.

Принято считать, что усиление эластомеров и улучшение других свойств, в значительной степени, связаны с химическими и физическими взаимодействиями между полимерной матрицей и техуглеродом.

В работах [2, 3] приведена классификация размера частиц наполнителей по эффективности усиливающего действия, которую в упрощенном виде можно представить в следующем варианте:

- «разбавляющие», размер частиц в интервале 10000-1000 нм;
- «полуусиливающие» 1000-100 нм;
- «усиливающие» 100-35 нм;
- «суперусиливающие» 35-10 нм.

Обеспечение минимального размера агломератов технического углерода возможно при энергетическом воздействии на его водную суспензию. В настоящее время развиваются ультразвуковые технологии при диспергировании тонкодисперсных материалов в жидких средах, что упрощает процесс, протекающий в поле высоких энергий. Традиционными средами для эффективной реализации ультразвуковых технологий (растворение, экстрагирование, очистка, диспергирование, эмульгирование) являются вода, органические растворители, жидкие среды на водной основе с малым объемным содержанием твердых фракций.

Для изучения усиливающего эффекта ТУ были получены образцы наполненного каучука СКС-30 АРК ТУ марки К354 (рецептура и режим смешения представлены в таблице 1) традиционным способом (на вальцах) и жидкофазным наполнением при интенсивном перемешивании с применением ультразвуковой обработки.

Контрольный и опытный образцы каучуков смешивали с ингредиентами на вальцах ЛБ 320 160/160 с фрикцией 1,00-1,24 и частотой вращения переднего вала 23,0-27,5 мин⁻¹ при температуре поверхности валков (50,0±2,5) °С по режиму, представленному в таблице 1.

Из анализа результатов (таблица 2) видно, что при испытании резиновых смесей значение максимального крутящего момента опытного образца по отношению к контрольному ниже на 19 %, что обусловлено наличием эмульгирующих компонентов в наполненном ТУ каучуке СКС-30АРК. Автором [4] отмечено, что в присутствии смоляных кислот и солей жирных кислот, а также лейканола, происходит солюбилизация агентов вулканизации в полярных ядрах мицелл. Это способствует лучшему распределению труднорастворимых ингредиентов в каучуке, их локальному концентрированию и выгодной взаимной ориентации, что приводит к повышению скорости реакции вулканизации. Вулканизирующие агенты, являясь полярными веществами, в присутствии ПАВ распределяются в смеси к началу образования сажекаучукового геля, тогда как при отсутствии ПАВ образование сажекаучукового геля в системе происходит раньше, чем вулканизирующая группа успевает равномерно распре-

литься в смеси. В итоге образуется вулканизационная сетка с неравномерными связями по объему вулканизата.

Установлено, что физико-механические показатели опытных образцов вулканизатов находятся на уровне контрольного образца.

Т а б л и ц а 1

Рецептура и режимы смешения резиновых смесей

Компонент	Контрольный	Опытный
	мас.ч, %	мас.ч, %
Каучук	100,0	
Наполненный каучук СКС-30АРК с содержанием ТУ 40 мас. ч	-	140
Сера	2,0	2,0
Стеарин	1,5	1,5
Цинковые белила	5,0	5,0
Тиазол 2МБС	3,0	3,0
ТУ марки К354	40,0	-
Режимы смешения		
	Продолжительность операции, мин.	
Вальцевание каучука при зазоре 1,2 ÷ 1,4 мм	5	5
Подрезка смеси на $\frac{3}{4}$ валка с каждой стороны через 30 сек	-	-
Введение $\frac{1}{2}$ части ТУ	5	-
Подрезка смеси на $\frac{3}{4}$ валка по три раза с каждой стороны	-	-
Введение $\frac{1}{2}$ части ТУ и ТУ с поддона	5	-
Подрезка смеси по три раза с каждой стороны	-	-
Введение стеарина	2	-
Подрезка смеси по одному разу с каждой стороны	-	-
Введение цинковых белил, Тиазола 2МБС и серы	5	5
Подрезка смеси на $\frac{3}{4}$ валка по пять раз с каждой стороны	2	2
Срезка смеси, сдвиг валков до зазора 0,6-0,8. Пропуск смеси при этом шесть раз	2	2
Листование смеси по толщине (2,1±0,3) мм	1	1
Снятие смеси	-	-
Итого:	27	17

Следует отметить сокращение времени вулканизации (t'_{90}) с 26,8 до 20,8 мин., более высокие показатели на теплостойкость по прочности (16,4 %). Весьма ценной для прогнозирования переработки наполненных эластомеров является возможность анализа зависимости их модуля сдвига от величины деформации.

Результаты физико-механических испытаний представлены в таблице 2.

При малых (доли процента) деформациях в композитах остаются условия для взаимодействия между полярными частицами, которым до деформирования было существенно более выгодно взаимодействовать друг с другом, чем со сравнительно неполярным полимером [5]. При более высоких деформациях агломераты механически отодвигаются друг от друга, и контакт между ними утрачивается, что закономерно сопровождается существенным снижением модуля (эффект Пейна). Хотя этот эффект должен полностью исчерпаться при деформациях порядка 30 %, снижение модуля идет монотонно, вплоть до сотен процен-

тов, и не исчерпывается, вплоть до достижения предела крутящего момента, доступного для регистрации. Вероятно, дело в том, что от величины деформации зависят и другие слагаемые модуля: при больших деформациях проявляется эффект ориентации макромолекул, а главное, от деформации зависят и свойства межфазного слоя (в том числе, граничных и переходных от наполнителя к полимеру слоев).

Прогнозирование параметров переработки наполненных эластомеров проводили на приборе RPA 2000. Величина эффекта Пейна коррелирует со степенью диспергирования агломератов активного наполнителя, а величина максимальной за цикл деформации модуля с вязкостью материала в начале нагружения и, тем самым, с пиковой нагрузкой (например, в момент загрузки вальцов). Анализ экспериментальных зависимостей показал, что эффект Пейна для резиновой смеси, наполненной на стадии жидкофазного совмещения, несколько выше контрольного образца. Действительная часть модуля G' характеризуется двумя пре-

дельными значениями G'_0 и G'_∞ при амплитудах деформации, приближающихся соответственно к 0 и ∞ . По величине G'_0 можно косвенно оценить степень диспергирования наполнителя. Судя по экспериментальным данным, дисперсность образца, полученного с использованием УЗ обработки, несколько выше.

Время, необходимое на приготовление резиновой смеси контрольного образца составляет 27 минут. Опытный образец готовится за 17 минут, что свидетельствует о лучшем предварительном диспергировании ТУ в поле ультразвука. Дисперсионные характеристики коррелируют с прочностными показателями (таблица 2).

Т а б л и ц а 2

Результаты испытаний саженаполненного каучука СКС-30АРК

Наименование показателя	Контрольный СКС-30АРК (100х40)	Жидкофазное наполнение с УЗ-обработкой СКС-30АРК (100х40)
Вулканизационные характеристики:		
Минимальный крутящий момент (M_L), дНм	8,1	2,1
Максимальный крутящий момент (M_H), дНм	34,7	29,1
Время начала вулканизации (t_{s1}), мин	4,4	1,7
Время достижения 25% вулканизации (t'_{25}), мин	6,4	4,0
Время достижения 50% вулканизации (t'_{50}), мин	12,0	6,9
Время достижения 90% вулканизации (t'_{90}), мин	26,8	20,8
$tg\delta$, МПа	0,032	0,036
Физико-механические показатели:		
Время вулканизации при 143 °С, мин	60	60
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	2,1	2,4
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	9,5	11,7
Условная прочность при растяжении, МПа	22,0	22,2
Относительное удлинение при разрыве, %	464	460
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	10	12
Теплостойкость		
Условная прочность при растяжении, МПа	6,1	7,07
Относительное удлинение при разрыве, %	410	317
Старение 100 °С 72 часа		
Коэффициент старения K^f_{cm}	0,58	0,62
Коэффициент старения K^e_{cm}	0,57	0,75
РПА 2000		
Оценка качества диспергирования наполнителя при 100 °С, Process Pein test, G'	292,7	331,5
Оценка эксплуатационных свойств (сопротивление качению) Gisteresis-E test, $tg\delta$ при 60°С	0,22	0,21
Оценка пластоэластических свойств резин (старение), $\Delta tg\delta$	0,012	0,006

Отмечено, что вязкость резиновой смеси опытного образца, полученного с применением ультразвука, ниже контрольного, что обусловлено пластифицирующим действием мыл смоляных и жирных кислот и их производных.

Значения $tg\delta$ для контрольного и опытного образцов близки, что указывает на идентичные гистерезисные характеристики. Диспергирование ТУ в поле УЗ сопровождается увеличением активности наполнителя, в этой связи гистерезисные потери опытного образца несколько выше. Однако наличие в системе ПАВ способствует подвижности полимерных цепей, тем самым компенсируются потери механической энергии.

Таким образом, применение ультразвуковой обработки на стадии получения маточной композиции на основе каучука СКС-30АРК и

активного ТУ марки 354 позволяет сократить время приготовления резиновой смеси, обеспечить её высокие пласто-эластические свойства и требуемые физико-механические показатели вулканизатов на её основе.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Морозов, Ю.Л. Эластомерные нанокм-позиты [Текст] / Ю.Л. Морозов, С.В. Разниченко // Каучук и резина. – 2011. – №4. – С. 42-44.
- 2 Козлов, Г.В. Структурный выбор наполнителей для нанокм-позитов с эластомерной матрицей [Текст] / Г.В. Козлов, Г.Б. Шустов, Ю.Г. Яновский // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2005. – С. 1220-1232.

3 Козлов, Г.В. Природа суперусиливающих частиц технического углерода в эластомерных нанокompозитах [Текст] / Г.В. Козлов, А.И. Буря, З.Х. Афашагова, А.К. Микитаев // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №1. – С. 59-62.

4 Андреев, Р.А. Получение саженатолненных каучуков и резин с использованием отходов производств эластомеров [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Р.А. Андреев. – Воронеж: ВГТА, 2005. – 19 с.

5 Кандырин, К.Л. Применение прибора РПА для оценки свойств наполненных резин [Текст] / К.Л. Кандырин, А.С. Седов // Вопросы практической технологии изготовления шин. – 2010. – №1(50). – С. 93-100.

REFERENCES

1 Morozov, Yu.L. Elastomeric nanocomposites [Text] / Yu.L. Morozov, S.V. Raznichenko // Rubber. - 2011. - № 4. - P. 42-44.

2 Kozlov, G.V. Structural choice fillers for nanocomposites with elastomeric matrix [Text] / G.V. Kozlov, G.B. Shustov, Yu.G. Janowski // Electronic Journal "Investigated in Russia". - 2005. - P. 1220-1232.

3 Kozlov, GV Nature super reinforcing particles of carbon black in elastomeric nanocomposites [Text] / G.V. Kozlov, A.I. Burya, Z.H. Afashagova, A.K. Mikitaev // Questions of chemistry and chemical technology. - 2009. - № 1. - P. 59-62.

4 Andreev, R.A. Getting filled with soot rubber and rubber industries using waste elastomers [Text]: abstr. dis. ... PhD: 05.17.06 / R.A. Andreev. - Voronezh: VSTA, 2005. - 19 p.

5 Kandyrin, K.L. Improper RPA to evaluate the properties of filled rubbers [Text] / K.L. Kandyrin, A.S. Sedov // Issues of practical technology manufacturing tires. - 2010. - № 1 (50). - P. 93-100.