



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИНГРЕДИЕНТОВ ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ ГРУППЫ НА СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОЙ РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ И РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

О. Ю. Соловьева, Е. Л. Никитина, М. Е. Соловьев

Соловьева О.Ю., канд. техн. наук, доцент; Никитина Е.Л., канд. техн. наук, доцент; Соловьев М.Е., д-р физ.-мат. наук, профессор

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: solovevaoy@ystu.ru, nikitinael@ystu.ru, soloviev56@gmail.com

Ключевые слова:

натуральный каучук, вулканизирующая группа, механохимическая обработка, вулканизационные характеристики, вулканизат, деформационно-прочностные свойства

Целью настоящей работы явилось исследование влияния механохимической обработки (МХО) компонентов вулканизирующей группы на свойства резиновой смеси и резины на основе натурального каучука, содержащей техуглерод N 330 с небольшой добавкой высокодисперсного кремнекислотного наполнителя. Показано, что обработка как отдельных компонентов: оксида цинка, ускорителя, так и всех составляющих серной вулканизирующей группы, приводит к повышению скорости и степени структурирования каучука в главном периоде вулканизации, снижению склонности резины к реверсии в стадии поствулканизации. При этом повышаются значения условных напряжений и условной прочности при растяжении резины.

Введение

В последнее время твердофазные процессы, инициируемые механическим воздействием связаны с перспективами использования «сухих» технологических операций, которые более экологически безопасны и экономически выгодны по сравнению с существующими. Механохимическая активация – это процесс, способный вызвать структурное нарушение, аморфизацию и повышенную химическую реактивность в материале, подвергнутом интенсивному измельчению [1-3]. Примером механохимической обработки ингредиентов может служить обработка в различного рода мельницах, дезинтеграторах и т.д. [4-7]. Предварительная механохимическая обработка ингредиентов резиновых смесей является эффективным способом повышения их вулканизационной активности и улучшения ряда приоритетных свойств резин [8-11]. В основу механоактивации положены принципы импульсного характера процесса с локальным воздействием на вещество. При механообработке возникает поле напряжений не во всем объеме твердой частицы, а только на ее контакте с другой частицей или рабочим телом. Ранее [12] были проведены исследования по влиянию механохимической обработки компонентов вулканизирующей группы (ВГ), а также продолжительности хранения обработанных



ингредиентов на свойства резиновых смесей и резин модельного состава на основе синтетического 1,4-*цис*-изопренового каучука СКИ-3. Показано, что механохимическая обработка компонентов вулканизирующей группы приводит к повышению скорости и степени структурирования каучука в главном периоде вулканизации, снижению склонности резин к реверсии в стадии поствулканизации.

Основная часть

Представляло интерес оценить, в какой мере проявляется эффект ускорения процесса вулканизации при введении компонентов ВГ, подвергнутых МХО в электромагнитном аппарате, в серийные резиновые смеси.

В связи с этим в качестве базовой (эталона) была выбрана резиновая смесь на основе натурального каучука марки SVR-3L, содержащая активный технический углерод марки N 330 с небольшой добавкой высокодисперсного кремнекислотного наполнителя (шифр смеси НКС-1). По перечню и содержанию основных компонентов смесь была приближена к смесям, предназначенным для обкладки металлокорда брекера шин. Вулканизирующая группа включала полимерную серу в качестве вулканизирующего агента, ускоритель сульфенамидного типа и активаторы – белила цинковые, стеарин технический. С точки зрения массового соотношения серы и ускорителя ВГ следует отнести к обычным вулканизирующим системам [13, с. 186]. Механохимическая активация компонентов ВГ осуществлялась путем их обработки в аппарате, представляющем собой камеру (реактор), окруженную электромагнитной катушкой, обеспечивающей получение пульсирующего магнитного поля, на которую подается напряжение переменного тока 220–380 В с частотой 50 Гц. Внутри реактора имеются рабочие магнитные элементы, изготовленные из магнитотвердого материала. При включении индуктора в электрическую сеть рабочие элементы подвергаются воздействию магнитного поля и приводятся в интенсивное хаотическое движение с передачей энергии компонентам ВГ в течение 2 минут [12]. Обработке подвергали отдельно взятые белила цинковые (НКС-2), ускоритель вулканизации (НКС-3), а также одновременно все ингредиенты, входящие в состав вулканизирующей группы (сера, ускоритель, белила цинковые, стеарин) НКС-4. Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах. Температурный режим и общая продолжительность смещения были одинаковыми в случае всех смесей.

Вязкоупругие свойства резиновых смесей определяли на приборе RPA 2000 [14], вулканизационные характеристики смесей в изотермическом режиме при температурах 143, 155 и 170 °С – на приборе MDR-2000 (ГОСТ Р 54547-2011).

Анализ данных табл. 1 показывает, что при введении в резиновую смесь компонентов ВГ, подвергнутых МХО, увеличивается её комплексный динамический модуль сдвига G^* при малой (0,98%) и большой (1000%) амплитудах деформации за счет увеличения обеих его частей: и модуля накопления G' , и модуля потерь G'' . Характер изменения модулей симбатен изменению минимального крутящего момента M_L , коррелирующего с минимальной вязкостью смесей в индукционном периоде вулканизации. Как видно из



рис. 1, а, значения M_L для смесей с обработанными компонентами также оказываются более высокими по сравнению с эталоном при всех температурах испытания. Отмеченный эффект в несколько большей мере проявляется при обработке ускорителя.

Наиболее вероятной причиной изменения модулей и вязкости смесей является образование дополнительного количества локальных сшивок, устойчивых при температуре испытания. Свидетельством в пользу этого предположения может служить снижение тангенса угла механических потерь ($tg\delta$) в смеси, в частности при амплитуде деформации 1000% ($tg\delta_{1000\%}$) (см. табл. 1) по результатам испытания на приборе RPA 2000 и снижение $tg\delta$ при достижении минимального крутящего момента ($tg\delta@M_L$) по результатам испытания на приборе MDR 2000 (табл. 2).

Таблица 1. Изменение вязкоупругих свойств* наполненных резиновых смесей на основе НК под влиянием механохимической обработки компонентов ВГ

Показатель	Шифр смеси			
	НКС-1 (эталон)	НКС-2	НКС-3	НКС-4
$G'_{0,98\%}$, кПа	206	289	342	294
$G''_{0,98\%}$, кПа	137	190	215	181
$G^*_{0,98\%}$, кПа	247	346	404	345
$G'_{1000\%}$, кПа	2,72	3,52	4,16	3,84
$G''_{1000\%}$, кПа	9,99	12,7	14,4	12,8
$G^*_{1000\%}$, кПа	10,35	13,18	14,99	13,36
$tg\delta_{1000\%}$, кПа	3,67	3,61	3,46	3,33

*Режим испытания на приборе RPA 2000: температура 100 °С; частота 0,1 Гц; пределы изменения амплитуды деформации 0,56–1000%.

Увеличение модулей сдвига и вязкости, как правило, сопровождается повышением когезионной прочности невулканизированных смесей. Как известно [15, с. 266-267], этот показатель является чрезвычайно важным для обкладочных смесей, поскольку при высокой когезионной прочности снижается вероятность разрежения нитей корда и образования пор в невулканизированных заготовках, подвергающихся в процессе сборки полуфабрикатов значительным деформациям.

Результаты обработки реометрических кривых, полученных при испытании смесей на виброреометре MDR 2000, показывают, что МХО как одного из компонентов, так и всей вулканизирующей группы повышает активность последней. Это выражается в увеличении максимума скорости R_h химического сшивания в главном периоде и степени сшивания в технологическом оптимуме вулканизации, которую косвенно можно оценить [15, с. 269; 16] по разности между максимальным и минимальным значениями крутящего момента ($M_H - M_L$) (рис. 1, б и в). Продолжительность индукционного периода вулканизации смесей t_{SI} с компонентами, подвергнутыми МХО, несколько увеличивается по сравнению с эталоном при более низкой температуре испытания (143 °С) и, наоборот, проявляет тенденцию к уменьшению при более высоких температурах испытания.

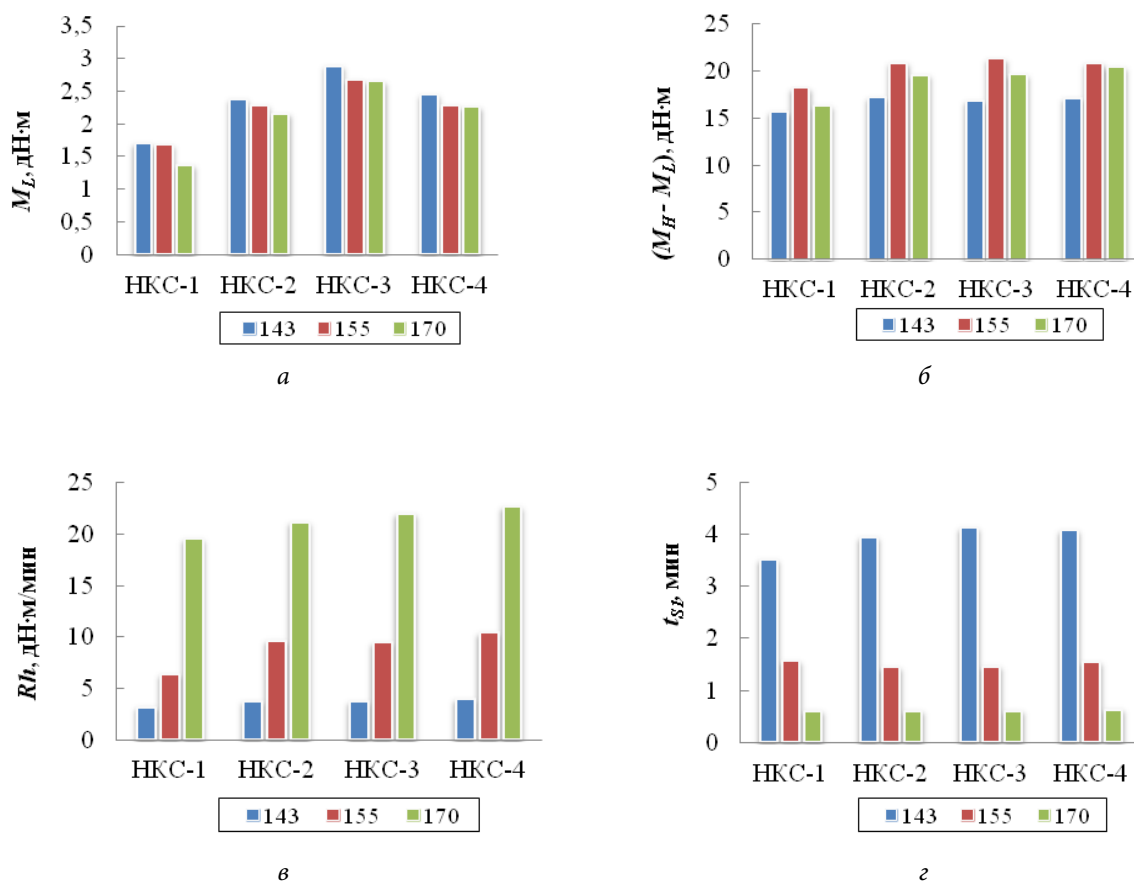


Рис. 1. Влияние МХО компонентов вулканизирующей группы на реометрические и вулканизационные характеристики наполненных резиновых смесей на основе НК

Как следует из анализа данных табл. 2, вулканизаты смесей, при изготовлении которых вводили подвергнутые МХО компоненты ВГ, характеризуются меньшей склонностью к реверсии, которую определяли согласно ГОСТ 12535-84 по шкале времени в минутах (t_r) от начала записи реометрической кривой до момента времени, соответствующего снижению M_H на величину $\frac{x}{100} \cdot \Delta M$, где $\Delta M = (M_H - M_L)$, а $x = 10\%$.

Таблица 2. Влияние МХО компонентов вулканизирующей группы на механические потери в резиновых смесях и реверсию резин на основе НК

Показатель	Шифр смеси				
	НКС-1	НКС-2	НКС-3	НКС-4	
tgδ@M _L при температуре:					
	143 °С	0,735	0,693	0,633	0,673
	155 °С	0,766	0,759	0,720	0,755
	170 °С	0,804	0,782	0,743	0,772
Время реверсии при температуре 170 °С t_r , мин	18,3	20,8	20,8	20,2	

Из табл. 3 следует, что МХО компонентов ВГ приводит к значимому повышению условных напряжений вулканизатов f_{100} и f_{300} , условной прочности при растяжении f_p и некоторому снижению относительного удлинения при разрыве ϵ_p при одном и том же



времени вулканизации. Это указывает на более высокую степень сшивания опытных резин по сравнению с эталоном.

Таблица 3. Изменение деформационно-прочностных свойств резин на основе НК при одноосном растяжении под влиянием механохимической обработки компонентов ВГ

Показатель	Шифр смеси		
	НКС-2	НКС-3	НКС-4
Δf_{100}	1,07	1,08	1,10
Δf_{300}	1,13	1,34	1,25
Δf_p	1,04	1,15	1,09
$\Delta \varepsilon_p$	0,98	0,96	0,97

Режим вулканизации в электропрессе 155 °С, 15 мин.

Δ рассчитывали как отношение значения показателя опытной резины к значению показателя, полученному при испытании эталона.

Для оценки возможного механизма МХО было проведено моделирование кинетики вулканизации композиций, используя кинетическую схему вулканизации и методику расчета, предложенную в работах [17, 18]. В результате установлено, что наблюдаемые в экспериментах по кинетике вулканизации изменения кинетических параметров, представленные на рис. 1 и в табл. 2 обусловлены увеличением констант скоростей реакций образования сульфидирующего комплекса (действительного агента вулканизации, ДАВ) и его взаимодействия с каучуком. Это связано, по-видимому, с тем, что в ходе обработки компонентов вулканизирующей группы происходит механохимическое инициирование радикальных реакций распада ускорителя и серы, приводящих к образованию соединений, входящих в состав ДАВ.

Выводы и рекомендации

Таким образом, предварительная механохимическая обработка компонентов серной вулканизирующей группы позволяет повысить ее активность, улучшить деформационно-прочностные свойства резиновых смесей и резин на основе НК, повысить стойкость последних к реверсии при вулканизации. С учетом суммарного эффекта изменения свойств резиновых смесей и резин наиболее целесообразной является механохимическая обработка либо отдельно ускорителя вулканизации, либо всей вулканизирующей группы. При условии сохранения свойств смесей и резин на уровне эталона использование МХО компонентов открывает дополнительные возможности снижения содержания структурирующих агентов, прежде всего ускорителя в резиновой смеси.

Литература

1. **Авакумов Е.Г.** Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. 1989. 306 с.
2. **Kajdas C.** General Approach to Mechanochemistry and its Relation to Tribochemistry. Chapter 11. 2013. 240 p. DOI: 10.5772/50507.
3. **Tricker A.W.** Hot spot generation, reactivity, and decay in mechanochemical reactors. *Chemical Engineering Journal*. 2020. V. 382. P. 122954. DOI: 10.1002 / advs.201700132.
4. **Kajdas C.** Mechanical Activation of Chemical Process. *Materials Sciences and Applications*. 2015. N 6. P. 60-67. DOI: 10.4236/msa.2015.61008.



5. **Barton S.S.** Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon*. 1997. V. 35. N 9. P. 1361–1366.
6. **Razumovskii S.D.** Mechanochemical methods of activating processes of biomass pretreatment. *Catalysis in Industry*. 2011. V. 3. P. 23–27. DOI: 10.1134/S2070050411010107.
7. **Juhász A.Z.** Aspects of mechanochemical activation in terms of comminution theory. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998. V. 141. P. 449–462.
8. **Болдырев В.В.** Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, 2009. 343 с.
9. **Моисеевская Г.В., Шпаков М.Ю., Раздьяконова Т.Н.** Об эффективности механоактивации шунгитового наполнителя резин марки таурит ТС-Д. Ч. 1. Свойства шунгитового порошка. *Каучук и резина*. 2012. № 6. С. 14–16.
10. **Моисеевская Г.В., Шпаков М.Ю., Раздьяконова Т.Н.** Об эффективности механоактивации шунгитового наполнителя резин марки таурит ТС-Д. Ч. 2. Результаты испытаний шунгитовых наполнителей в резиновых смесях. *Каучук и резина*. 2012. № 6. С. 16–20.
11. **Петрова Н.Н.** Механохимическая активация природных цеолитов как способ получения полифункциональных модификаторов резин. *Каучук и резина*. 2008. № 4. С. 17–22.
12. **Макаров В.М., Соловьева О.Ю., Никитина Е.Л.** Влияние механохимической обработки ингредиентов на структуру и свойства резиновых смесей и резин на основе 1,4-цис-полиизопрена. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2020. Т. 63. Вып. № 5. С. 89–93. DOI: 10.6060/ivkkt.20206305.6162.
13. **Махлис Ф.А., Федюкин Д.Л.** Терминологический справочник по резине. М.: Химия, 1989. 400 с.
14. **Кандырин К.Л., Седов А.С.** Применение прибора RPA для оценки свойств наполненных резин. *Вопросы практической технологии изготовления шин*. 2010. № 1 (50). С. 93–100.
15. **Пичугин А.М.** Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
16. **Соловьева О.Ю., Ветошкин А.Б., Гудков С.В., Никитина Е.Л.** Модификация смесей на основе этиленпропиленового каучука и кремнекислотного наполнителя. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2021. Т. 64. № 2. С. 81–86. URL: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216402.6309>
17. **Маркелов В.Г., Соловьев М.Е.** Моделирование процесса вулканизации толстостенных резиновых изделий. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2007. Т. 50. № 4. С. 95–98.
18. **Маркелов В.Г., Соловьев М.Е.** Оценка параметров модели реакции вулканизации шинных резин в рамках формальной кинетической схемы. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2008. Т. 51. № 4. С. 40–41.

Поступила в редакцию 10.09.2021

Принята к опубликованию 21.09.2021