

Каучук и Резина

1/2007

Журнал издается с ноября 1927 г.

Учредители
«Эластотехника»
«Синтезкаучук»
«Шинпром»
Московский шинный завод
НИИЭМИ
НИИШП
НИИР
ЦНИИТЭнефтехим

| | | | |
|--|----|--|----|
| Вулканизация каучуков | | Моделирование технологических процессов | |
| Влияние шунгита на вулканизацию бутадиен-стирольных эластомеров – <i>Шершнев В.А., Селезнева М.А., Пыжонкова В.В.</i> | 2 | О корректности применения коэффициента эффективной вязкости для расчета параметров процесса переработки резиновой смеси в напорной зоне канала червяка – <i>Татарников А.А., Буртелов Л.В.</i> | 29 |
| Пероксидная вулканизация гидрированного бутадиен-нитрильного каучука – <i>Коровина Ю.В., Шербина Е.И., Долинская Р.М., Лейзеронек М.Е.</i> | 4 | Отходы производства – переработка и применение | |
| Физикохимия эластомеров | | Полимерный композиционный материал на основе смеси уретанового и бутадиен- нитрильного каучуков – <i>Фазылова Д.И., Зенитова Л.А., Хусаинов А.Д.</i> | 32 |
| Термо- и маслостойкость резин на основе акрилатного каучука – <i>Русецкий Д.В., Шербина Е.И., Долинская Р.М., Лейзеронек М.Е.</i> | 7 | Конференции, симпозиумы | |
| Элементный состав поверхности и объема резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков – <i>Ташлыков И.С., Верес О.Г.</i> | 11 | III Международная конференция «Время полимеров и композитов» – <i>Заиков Г.Е., Арцис М.И., Мадюскин Н.Н.</i> | 35 |
| О совместимости резорциноформальдегидной смола с полиэфирным кордом – <i>Шмурак И.Л.</i> | 14 | VII Международная конференция «Биоантиоксидант» – <i>Заиков Г.Е.</i> | 36 |
| Влияние климатических факторов на свойства электропроводящей композиции на основе полиизопрена – <i>Гуль В.Е., Кириш И.А., Забулонов Д.Ю.</i> | 15 | Американская конференция «Производство резинотехнических рукавов» – <i>Юровская И.С.</i> | 37 |
| Ингредиенты | | Конференция в Иваново – <i>Морозов Ю.Л., Кулезнев В.Н.</i> | 39 |
| О возможности применения нанодисперсных наполнителей различной природы в эластомерных композициях – <i>Гончаров В.М., Ершов Д.В.</i> | 16 | XVII симпозиум «Проблемы шин и резинордных композитов» – <i>Веселов И.В., Гамлицкий Ю.А.</i> | 40 |
| О применении гетероциклических нитрозосоединений в качестве модификаторов эластомерных композиций – <i>Гончаров Е.В., Субоч Г.А., Гончаров В.М.</i> | 20 | Рецензии | |
| Новый минеральный наполнитель для резин общего и специального назначения – <i>Курылянд С.К., Быков Е.А., Кардина И.А.</i> | 22 | The Pneumatic Tire (Пневматическая шина) – <i>Бухин Б.Л.</i> | 42 |
| Производственный опыт использования диспрактола I – диспергатора и активатора на основе комплексного соединения цинка – <i>Пучков А.Ф., Каблов В.Ф., Талби Е.В., Туренко С.В.</i> | 25 | Информация | |
| Повышение эффективности применения пористого печного теуглерода электроразогревом в массе – <i>Ходакова С.Я., Аникеев В.Н., Никитин Ю.Н.</i> | 28 | Новые книги | 43 |
| | | Статьи, опубликованные в журнале «Rubber Chemistry and Technology» в 2006 г. | 43 |
| | | Abstracts | 45 |

Внимание! Телефоны редакции: +7 (495) 245-69-82 (с 10 до 12 ч) и +7 (495) 936-88-07 (с 14 до 18 ч)

Подписано в печ. 27.02.2007 г. Формат 60x90/8
Бумага офс. Печать офсетная
Печ.л. 6,5 Уч.-изд. л. 6,7

Компьютерная верстка – Миропольский Л.А.
Номер отпечатан ООО «Мультипринт»
121354, Москва, ул. Верейская, 29

Адрес редакции: 119992, Москва, ГСП-2, ул. Малая Трубецкая, 28
Телефоны: +7 (495) 245-69-82 (с 10 до 12 ч); +7 (495) 936-88-07 (с 14 до 18 ч); e-mail: kir@kired.ru; сайт: http://www.kired.ru

речных швов; в результате снижаются значения условно-равновесного модуля. Более высокие значения условно-равновесного модуля композиции А-2 при температуре старения 125 °С, вероятно, можно объяснить тем, что скорость процесса структурирования сопоставима со скоростью процесса деструкции.

Известно, что уменьшение плотности поперечной сшивки обуславливает увеличение ОДС, однако в случае композиции А-2 происходит уменьшение ОДС (до -2...-8 %). Вероятно, в данном случае возрастание ОДС компенсируется существенным увеличением объема образцов в результате набухания в масле ASTM №3.

При старении в масле ASTM №3, как и при старении в масле ASTM №1, в образцах композиции А-1 интенсивно протекают процессы структурирования. Параллельно с процессами структурирования идут процессы деструкции, что приводит к незначительному уменьшению условно-равновесного модуля образцов композиции А-1.

Эластичность по отскоку как для композиции А-1, так и для композиции А-2 после старения в масле ASTM №1 в течение 1–3 сут возрастает на 25–30 % (табл. 4), однако затем снижается практически до исходного уровня. Увеличение обусловлено проникновением молекул масла в эластомерную матрицу и повышенной концентрацией масла в поверхностном слое образцов в первые сутки старения. Это, вероятно, приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия и увеличению гибкости сегментов эластомерной матрицы. Однако в дальнейшем происходит равномерное распределение молекул масла в объеме эластомера, процесс диффузии продолжается, и уменьшается концентрация масла в поверхностном слое, это приводит к снижению эластичности по отскоку практически до первоначального значения. Эффект возрастания эластичности у образцов композиции А-2 при старении в масле ASTM №1 наблюдается в первые сутки и менее интенсивно, чем в случае образцов композиции А-1. Протекающие параллельно с процессами диффузии масла процессы структурирования обуславливают увеличение твердости образцов композиций А-1 и А-2 на 3–5 усл. ед. за 10 сут старения.

При старении в масле ASTM №3 эластичность по отскоку изменяется с течением времени по тому же механизму, как и при старении в масле ASTM №1 (см. табл. 3). Однако в связи с тем, что масло ASTM №3 для резин является более агрессивной средой, чем масло ASTM №1, эффект увеличения эластичности наблюдается в первые сутки, и снижение значений данного показателя происходит не до исходного уровня. Высокая степень набухания в масле ASTM №3 обуславливает уменьшение твердости композиций А-1 и А-2 на 8–12 усл. ед.

Таким образом, изделия на основе акрилатного каучука с вулканизирующей системой, состоящей из 2 мас.ч. четвертичной аммониевой соли и 2 мас.ч. стеарата натрия на 100 мас.ч. каучука, целесооб-

разно применять при эксплуатации в маслах, аналогичных ASTM №1, при температурах до +125 °С, и маслах, аналогичных ASTM №3, – до +150 °С, а изделия на основе акрилатного каучука с вулканизирующей системой, состоящей из 1,5 мас.ч. АЧС и 4 мас.ч. стеарата натрия на 100 мас.ч. каучука, эксплуатировать в маслах, аналогичных ASTM №1 и ASTM №3, при температурах до +150 °С.

Библиографический список

1. Русецкий Д.В., Щербина Е.И., Долинская Р.М., Лейзероник М.Е. // Каучук и резина. 2006. № 2. С. 10.
2. Русецкий Д.В., Щербина Е.И., Долинская Р.М., Лейзероник М.Е. // Тез. докл. VI Межд. научно-техн. конф. «Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия» (Днепропетровск, 2006). С. 53.
3. Русецкий Д.В., Щербина Е.И., Долинская Р.М. // Труды БГТУ. Сер. Хим. технол. орган. веществ. 2005. № 13. С. 20.

Поступила в редакцию 27.11.2006.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМА РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Ташлыков И.С., Верес О.Г. (Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка, Минск, Республика Беларусь)

Вопросы модифицирования полимеров, в том числе эластомеров, все больше привлекают внимание исследователей в связи с целенаправленным изменением функциональных свойств материалов. Для получения высококачественных резин с заданными свойствами часто достаточно модифицировать поверхность уже существующих материалов [1], так как в ряде случаев многие эксплуатационные характеристики резины (стойкость к световому и озонному старению, истиранию, действию агрессивных сред) в значительной степени определяются природой и свойствами ее поверхности. С целью улучшения указанных характеристик в настоящее время разрабатываются и применяются различные методы модифицирования поверхности изделий. К ним можно отнести химическую модификацию, облучение (УФ, ИК, СВЧ), комплексное воздействие различных излучений и химических реагентов, формирование покрытий на изделиях в вакууме [2–6]. Так, модификация поверхности полимеров сильными окислителями в жидкой фазе приводит к образованию на поверхности полярных групп, улучшающих адгезию, окрашиваемость, в том числе нанесение печатной краски [7]. Фторирование, хлорирование и бромирование эффективны для улучшения фрикционных характеристик [8–10]. УФ-облучение и ИК-облучение

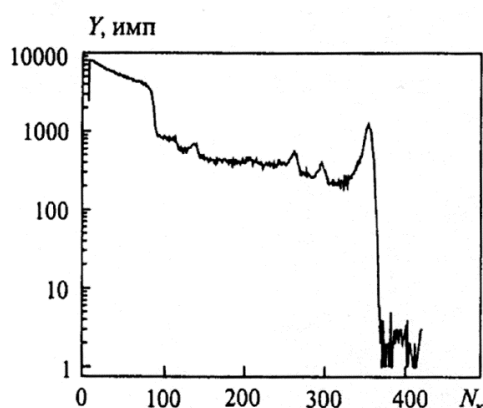


Рис. 1. Спектр РОР ионов He^+ от образца резины марки 7-ИРП-1068). Y – выход обратного рассеяния, N_k – номер канала).

оказывают влияние на износостойкость изделия и грузоподъемность [7]. Методы ионно-ассистированного нанесения покрытий на резину позволяют получать изделия с упрочненной поверхностью, характеризующейся низким коэффициентом трения [11, 12].

Вместе с тем, хотя состав резины определяется рецептурой резиновой смеси, фактически отсутствуют данные об элементном составе поверхности и объема вулканизатов, которые необходимы при исследовании свойств модифицированной резины. Поэтому представляется актуальным получить сведения об элементном содержании резины и о послойном распределении в ней химических элементов. В настоящей работе представлены результаты изучения элементного состава поверхности и объема исходных резин.

В качестве исследуемых материалов были выбраны резины марок 7-ИРП-1068-24-Б (ГОСТ 8752–79), 7-В-14 (ГОСТ 15152–69), РС-26 (на основе бутадиен-нитрильных каучуков), которые используют для изготовления резиноармированных манжет [13].

Исследование элементного состава поверхности резин проводили с применением метода резерфордского обратного рассеяния (РОР) [14] ионов гелия с $E_0 = 1,4$ МэВ при углах рассеяния, влета и вылета 168° , 0° и 12° соответственно. Энергетические спектры обратно рассеянных ионов записывались с использованием 512-канального анализатора. Энергетическое разрешение анализирующей системы составляло 17 кэВ. Используя программу RUMP [15] для компьютерного моделирования экспериментальных спектров РОР, определяли элементный состав на поверхности и в слое объема резин толщиной до 4 мкм.

С помощью метода РОР были получены спектры обратного рассеяния от образцов исследуемых резин. На рис. 1 представлен энергетический спектр обратного рассеяния от образца резины марки 7-ИРП-1068.

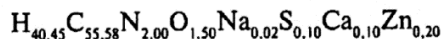
Объемный состав резины отражается на спектре РОР наличием ступенек в области сигнала от соответствующих элементов – углерода, азота, кислорода, натрия, серы, кальция и цинка. Пики над ступеньками на спектре в области сигналов от элементов O, S, Ca и Zn (см. рис. 1) свидетельствуют о повышенной концентрации этих компонентов в поверхностных слоях исследуемой резины. Повышенное содержание S, Ca и Zn, по-видимому, связано с известным эффектом «выцветания» серы и цинковых белил на поверхность вулканизата [16]. Увеличение концентрации кислорода на поверхности резины можно объяснить частичным окислением цинка в атмосфере.

Количественное распределение элементов, входящих в состав исследуемых резин, было определено с использованием компьютерной программы RUMP, применение которой позволяет проводить послойный элементный анализ мишени, т.е. определять концентрацию каждого элемента в каждом слое последовательно с точностью до долей процента. При моделировании экспериментально полученного спектра РОР (см.

Распределение концентраций компонентов резины марки 7-В-14 по глубине

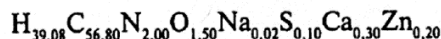
| Номер слоя | Глубина, нм | Содержание элемента, % (ат.) | | | | | | | |
|------------|-------------|------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | | H | C | N | O | Na | S | Ca | Zn |
| 1 | 30 | 40,79 | 51,00 | 1,50 | 6,00 | 0,01 | 0,10 | 0,40 | 0,20 |
| 2 | 60 | 40,50 | 50,60 | 1,50 | 6,00 | 0,10 | 1,30 | 0,50 | 0,50 |
| 3 | 90 | 34,90 | 53,10 | 3,50 | 5,00 | 0,20 | 1,10 | 0,80 | 1,20 |
| 4 | 120 | 35,80 | 55,30 | 2,80 | 3,50 | 0,20 | 0,80 | 1,00 | 0,60 |
| 5 | 150 | 37,85 | 56,20 | 2,00 | 2,50 | 0,15 | 0,25 | 0,65 | 0,40 |
| 6 | 180 | 38,45 | 56,40 | 1,80 | 2,00 | 0,10 | 0,20 | 0,65 | 0,40 |
| 7 | 210 | 38,50 | 56,50 | 1,80 | 2,00 | 0,10 | 0,20 | 0,55 | 0,35 |
| 8 | 240 | 39,05 | 56,10 | 1,80 | 2,00 | 0,10 | 0,15 | 0,50 | 0,30 |
| 9 | 270 | 39,93 | 55,40 | 1,80 | 2,00 | 0,02 | 0,15 | 0,40 | 0,30 |
| 10 | 330 | 39,83 | 55,40 | 2,00 | 2,00 | 0,02 | 0,15 | 0,30 | 0,30 |
| 11 | 4000 | 39,08 | 56,80 | 2,00 | 1,50 | 0,02 | 0,10 | 0,30 | 0,20 |

рис.1) определено, что в состав резины марки 7-ИРП-1068 кроме названных элементов входит водород. Таким образом, объемный состав этой резины, начиная с глубины 300 нм, можно записать формулой



Результаты компьютерного моделирования спектра РОР, полученного от резины марки 7-В-14, приведены в таблице.

Как видно из данных, приведенных в таблице, в поверхностном слое этой резины, как и для резины марки 7-ИРП-1068, наблюдается повышенное содержание О, S, Ca и Zn, однако до толщины 150 нм. Ранее было показано [12], что в резине марки 7-ИРП-1068 содержание серы на поверхности и в объеме составляет 1,2 и 0,1 % (ат.) соответственно, содержание цинка – 2,0 и 0,2 % (ат.). Содержание кальция в объеме резины 7-В-14 выше (0,3 % (ат.)), чем в объеме резины марки 7-ИРП-1068 (0,1 % (ат.)). Однако он распределен менее равномерно, что связано, по-видимому, с особенностями рецептур исследуемых резин (дозировка кальцийсодержащих ингредиентов). Формулу композиционного состава в объеме резины 7-В-14 можно записать как



Она несущественно отличается от формулы резины марки 7-ИРП-1068. Элементный состав резины марки РС-26 несколько отличен от состава резин марок 7-ИРП-1068 и 7-В-14. На спектре РОР от образца резины РС-26 кроме элементов, входящих в состав резин марок 7-ИРП-1068 и 7-В-14, проявляется ступенька в области сигнала от фтора. На поверхности резины марки РС-26 эффект «выцветания» S, Zn и Ca менее выражен по сравнению с резинами марок 7-ИРП-1068 и 7-В-14. Так, на рис.2 представлена диаграмма зависимости концентрации (N) элементов (i) по глубине (z) (Ni(z)), относительно их концентрации в объеме (i), (Ni(z)), резины РС-26. Содержание серы в поверхностных слоях резины РС-26 в четыре раза выше, чем в объеме, тогда как для резин марок 7-ИРП-1068 и 7-В-14 оно выше в 12 и в 13 раз соответственно. Содержание Zn и Ca в поверхностных слоях резины РС-26 выше, чем в объеме соответственно в 3,25 и 2 раза, тогда как в резине марки 7-ИРП-1068 оно выше в 10 и в 3 раза, а в резине марки 7-В-14 в 6 и в 3,25 раза соответственно.

Следует отметить, что изученная резина марки РС-26 является экспериментальной, ее изготовление проводили в лабораторных условиях. Таким образом, можно предположить, что более равномерное распределение элементов по глубине в резине марки РС-26 связано с качеством смешения, так как в лабораторных условиях оно выше, чем в промышленных. Незначительная миграция серы в поверхностные слои может быть свя-

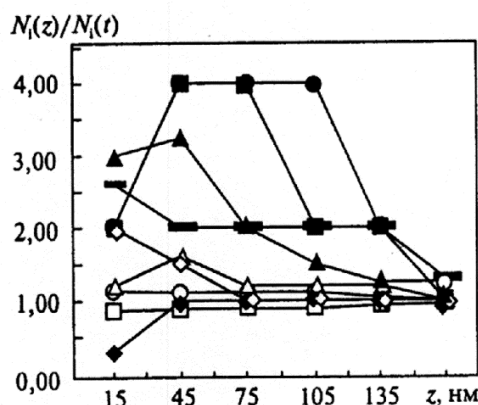
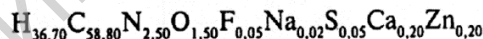


Рис.2. Зависимость концентрации Н(○), С(□), N(△), О(—), F(◆), Na(●), S(■), Ca(◇), Zn(▲), в объеме резины марки РС-26.

зана либо с низким ее содержанием (0,05 % (ат.) в объеме), либо с применением полимерной серы, которая, в отличие от обычной, не выцветает на поверхность резиновых смесей и вулканизатов. Состав резины марки РС-26 в объеме, начиная с глубины 180 нм, соответствует формуле



Он отличается от элементного состава в объеме резин других марок наличием фтора, а также меньшим содержанием водорода, но более высоким содержанием углерода и азота при одинаковом содержании в резине кислорода и цинка.

Таким образом, впервые выполнен сопоставимый анализ элементного состава резин разных марок на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что элементный состав исследуемых марок резин сопоставим. Установлено, что в резинах содержатся Н, С, N, О, Na, S, Ca, Zn. В резине марки РС-26 дополнительно определено наличие фтора. Обнаружено повышенное содержание О, S, Ca и Zn в поверхностном слое толщиной до 150–300 нм, в большей или меньшей степени, для всех марок исследуемых резин. Увеличение концентрации серы, кальция и цинка на поверхности резин связано с эффектом «выцветания» серы и оксида цинка на поверхность вулканизата, кислорода – с частичным окислением в атмосфере вышедшего на поверхность цинка. Полученные новые данные о композиционном составе поверхности и объема резин важны также для понимания физико-химических процессов, протекающих при модифицировании свойств поверхности резин при ионно-ассистированном нанесении покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований, проект Ф 06-300.

Библиографический список

1. Кудина Е.Ф., Тюрина С.И. // Каучук и резина. 2003. № 1. С. 22.
2. Догадкин Б.А., Шершнев В.А., Донцов А.А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1983. — 376 с.
3. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А. Химия и технология синтетических каучуков. Л.: Химия, 1975. — 479 с.
4. Ginn B., Steinbok O. // Langmuir. 2003. N 19. P. 8117.
5. Graubner V., Jordan R., Nuucken O. // Polym. Mater. Sci. Eng. 2003. N 88. C. 488.
6. Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Wolf G.K. // Surf. Coat. Technol. 2002. V.158–159. P.498.
7. Титорский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров. Л.: Химия, 1993. — 304 с.
8. Юровский В.С., Рыбалов С.Л., Каморницкий-Кузнецов В.К., Панюшкина Н.М. // Каучук и резина. 1974. №4. С. 37.
9. Титорский И.А., Донцов А.А., Филиппович Б.В., Орлов В.А. // Там же. 1979. №5. С. 26.
10. Кузина Н.А., Кудряков Б.А., Юровский В.С. и др. // Тракторы и сельхозмашины. 1981. № 4. С.28.
11. Ташлыков И.С., Касперович А.В., Верес О.Г. // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология органических веществ. Минск: БГТУ, 2003. № 6. С. 73.
12. Касперович А.В., Куликаускас В.С., Ташлыков И.С., Шадрухин М.Г. // Поверхность. Физика. 1995. №9. С. 54.
13. Технологический регламент промышленный ТР-02-01-02. Производство формовых РТИ. Бобруйск: ОАО «Беларусьрезинотехника», 09.04.2002. — 53 с.
14. Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С. Неразрушающий анализ поверхности твердых тел ионными пучками. Минск: Университетское, 1987. — 256 с.
15. Doolittle L.R. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sec. B. 1985. V. 9. P. 227.
16. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Климов Н.С. Общая технология резины. М.: Химия, 1968. — 209 с.

Поступила в редакцию 20.11.2006.

О СОВМЕСТИМОСТИ РЕЗОРЦИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ С ПОЛИЭФИРНЫМ КОРДОМ

Шмурак И.Л. (ООО «НТЦ «НИИШП», Москва)

Корд, используемый в каркасе высокоскоростных легковых шин, должен обладать высоким модулем, усталостной выносливостью и низкой усадкой. Этим требованиям отвечает полиэфирный корд, который имеет существенно более высокий модуль, меньшую усадку и удовлетворительную, хотя и меньшую, чем у анидного корда, усталостную выносливость. Поэтому в последние годы потребление полиэфирного корда непрерывно возрастает и за рубежом [1], и в нашей стране.

Недостатком полиэфирного корда является высокая гидрофобность его полимера, т.е. полиэтилентерефталата (ПЭТФ), вследствие чего применяемые для полиамидного корда латексно-резорциноформальдегидные пропиточные составы могут обеспечить необходимый уровень прочности связи корда с резиной только после химической активации поверхности полиэфирных волокон в процессе прядения. С этой целью в авиажные препараты, применяемые при прядении, вводят эпоксидные соединения в сочетании с блокированным полиизоцианатом или без него с последующей высокотемпературной обработкой [2]. Адгезионная связь возникает в результате взаимодействия между образующимся при этом покрытием и резорциноформальдегидной смолой из пропиточного состава. Однако такое покрытие не является сплошным, вследствие чего эффективность пропиточного состава в значительной степени зависит от полноты контакта между волокнообразующим полимером и резорциноформальдегидной смолой, т.е. от их совместимости или, точнее, от их термодинамического сродства.

В данном сообщении предпринята попытка оценить влияние совместимости резорциноформальдегидной смолы с ПЭТФ на прочность связи полиэфирного корда с резиной.

В работе использовали латексно-резорциноформальдегидные составы, которые содержали резорциноформальдегидную смолу с различным соотношением между резорцином и формальдегидом. Совместимость смолы с ПЭТФ оценивали по параметру [3, с.11]

$$\beta = (\delta_p - \delta_r)^2$$

где δ_p — параметр растворимости ПЭТФ [3, с.217], δ_r — параметр растворимости резорциноформальдегидной смолы.

Чем меньше параметр β , тем больше сродство полимеров друг к другу.

Для резорциноформальдегидной смолы δ_r рассчитывали по уравнению [3, с.14]:

$$\delta_r = \gamma \sum FM^{-1}$$

где γ — плотность резорциноформальдегидного полимера; F — энергия взаимодействия определенной группы атомов [3, с.215]; M — молекулярная масса повторяющегося звена резорциноформальдегидного полимера.

Рассчитанные значения M для резорциноформальдегидной смолы, полученной при различных соотношениях формальдегид : резорцин, приведены ниже:

| Соотношение формальдегид : резорцин (мол.) | M |
|--|-----|
| 1,3 : 1 | 414 |
| 1,6 : 1 | 292 |
| 2,1 : 1 | 322 |