

УДК 620.194.22/ 620.169.1/ 620.199
DOI: 10.35211/1990-5297-2020-12-247-54-60

Е. С. Бочкарев, Д. С. Востриков, Е. В. Дроздов, О. О. Тужиков, М. А. Ваниев
**ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ВУЛКАНИЗУЮЩИХ СИСТЕМ
НА ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН И ИХ ОЗОНОСТОЙКОСТЬ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: w_tovn@mail.ru

Представлены зависимости модуля накоплений и модуля потерь резин, полученные с применением эффективных и полуживых вулканизирующих систем в зависимости от деформации сдвига. Впервые для резин на основе каучука БНКС-40 АН изучено влияние типа вулканизирующей системы на эффекты Пейна и Маллинза. Для анализа изменения свойств резин в динамических условиях представлены диаграммы «Коул-Коул». Показана возможность увеличения озоностойкости резин с применением эффективных вулканизирующих систем по сравнению со стандартными, в том числе в условиях повышенных начальных нагружений.

Ключевые слова: эффективные и полуживые вулканизирующие системы, ускорители, бутадиен-нитрильный каучук, динамические испытания, эффект Пейна, диаграммы «Коул-Коул», озоностойкость.

Важным показателем поведения резин является их стойкость к действию циклических нагрузок. Применение динамических методов позволяет оценивать изменение свойств резин в условиях, приближенных к реальным условиям эксплуатации. Основополагающие исследования, описывающие зависимости динамического модуля наполненных резин и его составляющих от концентрации технического углерода, деформации растяжения и температуры были проведены А. Р. Пейном [1, 2]. Дальнейшее развитие работ в данной области привело к тому, что в настоящее время эффект Пейна широко признан как механическое следствие прогрессирующего разрушения «сетки наполнителя» при деформации сдвига. В работе [3] развиты принципы модели молекулярного проскальзывания Данненберга, которая дает представление о молекулярном механизме проявления эффекта Пейна. Кроме того, авторами работы [4] эффект Пейна был использован в качестве пара-

метра оценки термоокислительного старения резин на основе изопренового каучука, полученных с применением стандартной (СВС) и эффективной (ЭВС) вулканизирующих систем.

Вместе с тем следует отметить, что несмотря на имеющиеся результаты исследований, вопрос о влиянии вулканизирующей системы и природы образующихся при вулканизации поперечных сшивок на эффект Пейна изучен недостаточно. В частности, это касается резин на основе маслобензостойких каучуков, например, бутадиеннитрильных как наиболее крупнотоннажных.

В связи с вышеизложенным, цель данной работы заключается в исследовании влияния эффективных вулканизирующих систем на динамические свойства резин на основе каучука БНКС-40 АН и их озоностойкость.

Экспериментальная часть

Рецептуры исследованных резин приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептуры и шифры исследованных резин

Ингредиент	ЭВС-1	ЭВС-2	ЭВС-3	ПЭВС	Стандартная серная вулканизирующая система
БНКС-40 АН	100	100	100	100	100
Технический углерод ПЗ24	50	50	50	50	50
Сера	-	-	-	0,35	2
Тиурам Д	2	3	3	-	-
Альтакс	2	-	-	-	-
Сульфенамид Ц	-	1,5	-	2	0,8
Сульфенамид М	-	-	1,5	-	-
Дитиодиморфолин	2	-	2	-	-
Стеариновая кислота	1	1	1	1	1
Оксид цинка	5	5	5	5	5

Изготовление резиновых смесей осуществляли на двухроторном смесителе закрытого типа периодического действия и на лабораторных вальцах.

Вулканизационные характеристики резин изучали методом безроторной вулканометрии с помощью реометра MonTech MDR 3000 Professional.

Исследование динамических характеристик вулканизованных резин проводили в соответствии с ASTM D6601-02 с помощью реометра MonTech MDR 3000 Professional в режиме работы DMDR. Согласно рекомендациям стандарта, резиновые смеси вулканизовались в матрице реометра при температуре 150 °С, частоте колебания 1,67 Гц и угле сдвига 0,2 градуса. Затем образец резины охлаждался в течение 10 минут до температуры испытания в неразомкнутых полуформах матрицы. Условия проведения динамических испытаний были выбраны из рекомендованных стандартом: температура 100 °С, частота колебаний 10 Гц. Были запрограммированы три последовательных испытания (здесь и далее по тексту это I, II и III циклы испытания, соответственно) с увеличением амплитуды деформации сдвига от 1 % до 100 %. Отметим, что поскольку характер графических зависимостей при III цикле испытания практически полностью повторяет кривые при II цикле, при обсуждении результатов эти данные не приводятся.

Для терминологического соответствия обсуждаемых эффектов представляется целесообразным привести принятое в литературе определение эффектов Пейна и Маллинза:

1. Эффект Пейна характеризует разрушение структуры типа «наполнитель – наполнитель» при деформировании эластомеров при низких значениях деформации.

2. Эффект размягчения Маллинза характеризует снижение модуля упругости наполненных вулканизатов при последовательных растяжениях за счет разрушения цепей сетки, соединяющие соседние частицы наполнителя (взаимодействие в системе «каучук – наполнитель»). При этом, при оценке эффекта размягчения Маллинза значения отличаются от размягчения при малых деформациях, которое иногда наблюдается при удлинениях <20 %.

Эффекты Пейна и Маллинза определяют с использованием вибрационных реометров в соответствии со стандартами ASTM D6601-02 и D5992-96.

Испытания образцов вулканизатов на озоностойкость проводили на установке «ТОМ-

3000» по разработанной и запатентованной методике, описанной ранее [6], позволяющей оценивать сопротивление вулканизатов действию озона в условиях плоского напряженного состояния.

Обсуждение результатов

Физико-механические и термоокислительные свойства резин, изготовленных в соответствии с рецептурами табл. 1 и включающие эффективную (ЭВС), полуэффективную (ПЭВС) и стандартную (СВС) вулканизирующие системы, авторами были изучены ранее [5]. Основным отличием данных систем является то, что ЭВС не содержит в своем составе элементарную серу. Содержание серы в ПЭВС не превышает 0,5 масс. ч. В стандартных вулканизирующих системах содержание серы как правило более 1 масс. ч. в комбинации с ускорителями различной активности. Такой переход от ЭВС к СВС позволяет получать резины с моносульфидными сшивками (-S-) с энергией связи 285 кДж/моль, дисульфидными сшивками (-S-S-) с энергией связи 270 кДж/моль и полисульфидными связями (-S-S_x-S-) с энергией связи > 270 кДж/моль.

В развитие исследований в настоящей работе изучалось влияние указанных ЭВС, ПЭВС и СВС на особенности формирования структуры резин во взаимосвязи с природой сшивков, образующихся при вулканизации. Оценка влияния проводилась по изменению величин модулей накопления G' , потерь G'' и тангенса угла механических потерь $\tan\delta$ вулканизованных резиновых смесей при амплитудах деформации сдвига в интервале от 1 до 100 %. Результаты приведены на рис. 1. В том числе определялся вклад вулканизирующей системы на изменение значений эффекта Пейна.

Из рис. 1 по изменению модуля накопления G' для разных вулканизирующих систем видно, что в I цикле испытания значение модуля при деформации сдвига 1 % снижается для резин с ЭВС по мере уменьшения содержания ускорителей в вулканизирующей системе. Вероятнее всего это связано со снижением степени сшивки резин. Этот факт указывает на большой вклад вулканизирующей группы в динамические характеристики полученных образцов. При значениях деформации сдвига, превышающих 1 %, происходит интенсивное разрушение структур, сформированных наполнителем. При этом график зависимости модуля накоплений от деформации сдвига характеризуется резким падением

величин G' . Одновременно обращает на себя внимание то, что резины, полученные с применением ЭВС, в отличие от стандартной серной системы, имеют меньшее расхождение модуля накоплений при увеличении деформаций меж-

ду I и II циклами испытания. Данное обстоятельство указывает на лучшее сохранение первоначальных свойств в таких резинах. При III цикле деформации сдвига значительных изменений не наблюдается.

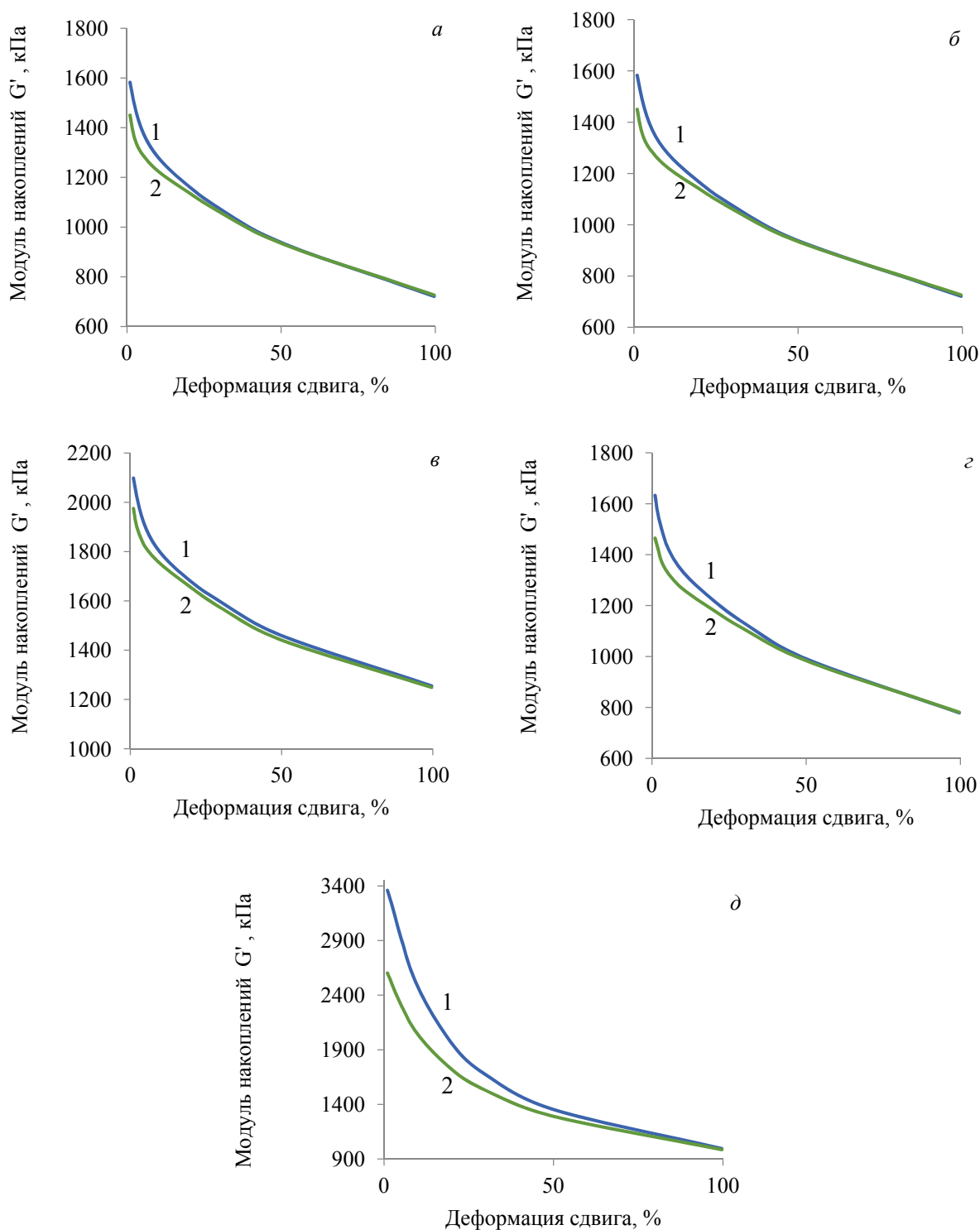


Рис. 1. Изменение модуля накоплений G' от деформации сдвига при динамических испытаниях резин:

a – ЭВС-1; *б* – ЭВС-2; *в* – ЭВС-3; *г* – ПЭВС; *д* – СВС;

1 и 2 – для всех рисунков значение модуля накоплений для I и II циклов испытания

На рис. 2 представлены результаты определения модуля потерь G'' в зависимости от деформации сдвига и типа вулканизирующей системы.

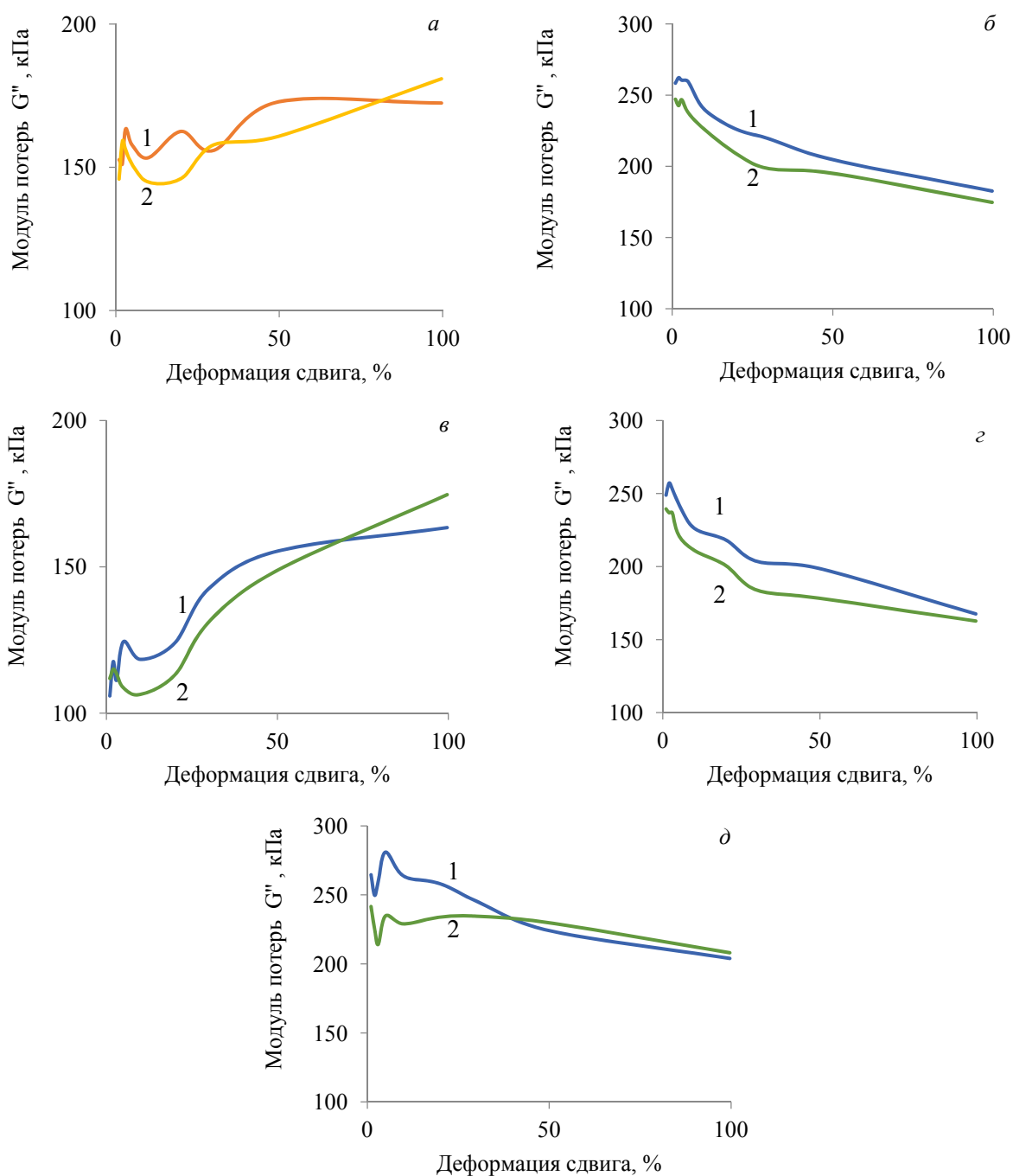


Рис. 2. Изменение модуля потерь G'' от деформации сдвига при динамических испытаниях резин:
 а – ЭВС-1; б – ЭВС-2; в – ЭВС-3; г – ПЭВС; д – СВС;
 1 и 2 – для всех рисунков значение модуля накоплений для I и II циклов испытания

Как следует из характера кривых рис. 2, общим для представленных зависимостей является наличие пиков при деформации сдвига около 1 %, то есть в области, где G' изменяется наиболее значимо. Согласно [1], именно в этой области происходит наиболее интенсивное раз-

рушение агломератов наполнителя. Вместе с тем при сравнении кривых наблюдаются и отличия, которые обычно трактуют с позиции модели Данненберга, объясняющей снижение модуля потерь при увеличении значений деформации сдвига так называемым эффектом

«проскальзывания» макромолекул каучука. В свою очередь выявленный и обсуждаемый эффект зависит от степени сульфидности поперечных связей, плотности сшивания (табл. 2) и значений остаточного удлинения вулканизо-

ванных резин, которые были определены в результате работы [5]. Образцы резин, полученные под действием вулканизирующих систем ЭВС-1 и ЭВС-3, демонстрируют лучшую стойкость к действию динамических нагрузок.

Таблица 2

Свойства вулканизованных резин на основе бутадиен-нитрильного каучука, изготовленных в соответствии с рецептурами табл. 1

Свойство	Шифр резины	ЭВС-1	ЭВС-2	ЭВС-3	ПЭВС	СВС
Степень сшивания при I цикле испытания, кмоль/м ³		0.173	0.124	0.125	0.129	0.184
Степень сшивания при II цикле испытания, кмоль/м ³		0.170	0.123	0.123	0.128	0.172
$(G'_I - G'_{II})$, кПа		170.6	132.3	122.9	167.6	171.2
$(G'_0 - G'_\infty)$ при I цикле испытания, кПа		993.8	861.4	842.9	854.2	1017.2
$(G'_0 - G'_\infty)$ при II цикле испытания, кПа		831.4	723.6	726.4	684.0	905.8

Из данных табл. 2 видно, что наибольшие отличия в части проявления эффектов Пейна и Маллинза характерны для резин со стандартной вулканизирующей системой. В случаях использования ЭВС обозначенные эффекты проявляются в меньшей степени.

Описать изменение структуры резин в диапазоне деформации сдвига от 0 до 100 % можно через зависимость модуля потерь от модуля накоплений. Такая зависимость известна как диаграмма «Коул-Коул» и представлена на рис. 3.

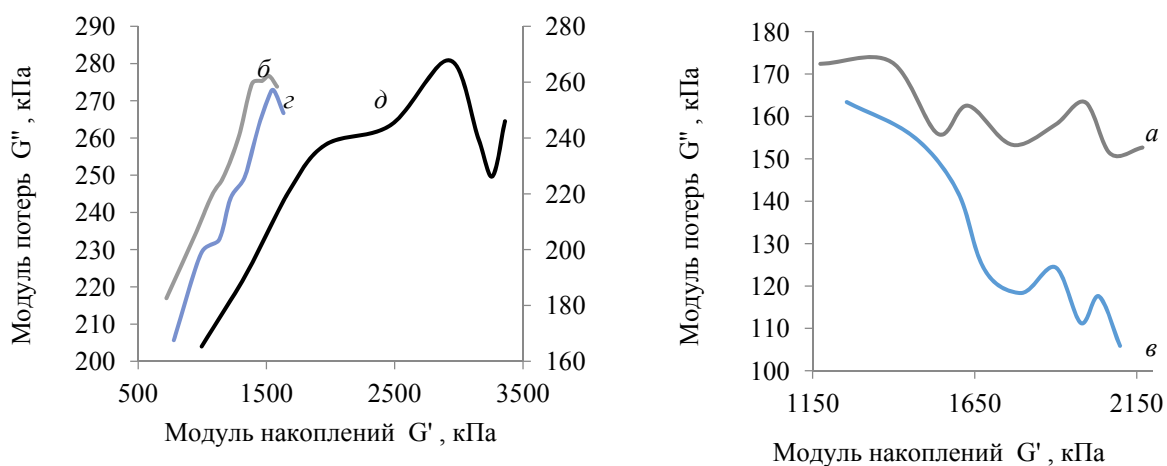


Рис. 3. Диаграммы «Коул-Коул» для резин в зависимости от применяемой вулканизирующей системы: а – ЭВС-1; б – ЭВС-2; в – ЭВС-3; з – ПЭВС; д – СВС

На данных диаграммах можно видеть, что резины с применением стандартной и полуживотной (см. кривые *д* и *з*, рис. 3), а также эффективной системы (кривая *б*) имеют отклонение от полукруглой формы в области малых значений модуля накоплений, что приводит к резкому изменению составляющих комплексного модуля. Согласно данным [2] это является

результатом вытяжки макромолекул каучука. Для образцов, полученных с применением ЭВС (см. кривые *а* и *в* рис. 3) такое поведение не характерно. Например, в исследованном интервале деформации сдвига вулканизирующая группа ЭВС-3 имеет самые низкие значения модуля потерь. Сравнение всех диаграмм «Коул-Коул» свидетельствует об имеющихся различиях за-

висимостей модуля потерь от модуля накопленных с разными вулканизирующими системами. Очевидно, она связана с типом образующихся связей и плотностью сшивания резин. Для более детальной интерпретации имеющихся раз-

личий необходимо проведение дополнительных исследований.

Результаты проведенных исследований озоностойкости резин экспресс-методом «ТОМ» приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристические параметры озоностойкости при начальном нагружении 30 кПа

Параметр	ЭВС-1	ЭВС-2	ЭВС-3	ПЭВС	СВС
Время релаксации, с	24,2	28,5	21,1	28,0	32,4
Время до начала разрушения, с	288	284	317	264	215

Анализ данных табл. 3 показывает, что резины, вулканизованные под действием эффективных и полуживых систем, благодаря преобладанию моно- и дисульфидных поперечных связей имеют ощутимое преимущество по озоностойкости по сравнению со стандартной серной системой. В варианте вулканизатов, полученных под действием СВС, преобладают связи полисульфидного типа с меньшей энергией связи. Это выражается в разнице значений парамет-

ра «время до начала разрушения» в среде озона концентрацией 19 г/мл и расходе озono-воздушной смеси 9 л/ч. Резина со стандартной системой имеет значение времени до начала разрушения 215 с, что существенно ниже значений, характерных для систем с ЭВС и ПЭВС.

Результаты исследования влияния условий начального нагружения в среде озона для резин, полученных с применением ЭВС-3 и СВС, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Влияние начального нагружения на характеристические параметры озоностойкости

Параметр	ЭВС-3		Стандартная серная система (СВС)	
	60	90	60	90
Величина начального нагружения, кПа	60	90	60	90
Напряжение в образце, МПа	0.51	0.59	0.49	0.60
Время до начала разрушения, с	311	253	203	150
Время разрушения, с	459	423	517	462

Данные табл. 4 дополнительно свидетельствуют в пользу лучшего сохранения озоностойкости резин, вулканизация которых была осуществлена под действием ЭВС. В более «жестких» условиях предварительного нагружения (за счет избыточного давления 60 и 90 кПа и, соответственно, большего растяжения тестируемого образца резины) фиксируются более длительные промежутки времени до начала озонного разрушения по сравнению с образцами, изготовленными под действием стандартной серной системы.

Таким образом, в результате проведенной работы осуществлена сравнительная оценка влияния различных вулканизирующих систем на особенности проявления эффектов Пейна и Маллинза для резин на основе каучука БНКС-40

АН в условиях динамических нагрузок при наложении деформации сдвига. Сопоставление диаграмм «Коул-Коул» свидетельствует о предпочтительности применения эффективной вулканизирующей системы на основе комбинации тиурама Д и дитиодиморфолина в качестве доноров серы. Применение ЭВС также обеспечивает лучшую стойкость готовых резин к действию озона, в том числе в условиях повышенных начальных нагружений.

Полученные данные важны для практического рецептуростроения при создании резин, предназначенных для эксплуатации в условиях динамических нагрузок и озонного воздействия. Дальнейшие исследования направлены на установление влияния эффективных вулканизирующих систем на стойкость к старению при

воздействию естественных климатических факторов при различных начальных нагружениях по ГОСТ 9.066-76. В настоящее время испытания наших образцов проводятся в климатических условиях тропического региона на испытательной станции Кон Зо (г. Хошимин, СРВ). Результаты этих испытаний будут являться предметом отдельного сообщения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Payne A.R.* The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I / Payne A.R. // Journal of applied polymer science. 1962. №19, P. 57-63.
2. *Payne A.R.* Low strain dynamic properties of filled rubbers / Payne A.R., Whittaker R.E. // Rubber Chem. Technol. 1971. 44. P.440
3. Jean-Baptiste Donnet, Emmanuel Custodero Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers // The Science and Technology of Rubber. 2013. P 383 – 416
4. Fengyi Hou, Yihu Song, Qiang Zheng Payne effect of thermo-oxidatively aged isoprene rubber vulcanizates // Polymer. № 195. 2020. P. 1 – 6
5. *Востриков, Д. С.* Исследование влияния эффективных вулканизирующих систем на свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука / Д. С. Востриков, Е. С. Бочкарев, П. В. Димитров, М. А. Ваниев // Известия

ВолгГТУ : научный журнал № 12 (235) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – С. 126–131.

6. *Тужиков, О. О.* «ТОМ-3000» – автоматизированный испытательный комплекс для определения озоностойкости резин / О. О. Тужиков и др. // Каучук и резина. – 2009. – С. 35–38.

REFERENCES

1. *Payne A.R.* The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I / Payne A.R. // Journal of applied polymer science. 1962. №19, P. 57-63.
2. *Payne A.R.* Low strain dynamic properties of filled rubbers / Payne A.R., Whittaker R.E. // Rubber Chem. Technol. 1971. 44. P.440
3. Jean-Baptiste Donnet, Emmanuel Custodero Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers // The Science and Technology of Rubber. 2013. P 383 – 416
4. Fengyi Hou, Yihu Song, Qiang Zheng Payne effect of thermo-oxidatively aged isoprene rubber vulcanizates // Polymer. № 195. 2020. P. 1 – 6
5. *Vostrikov D.S.* Issledovanie vliyaniya effektivnykh vulkanizuyushchih sistem na svojstva rezin na osnove butadien-nitril'nogo kauchuka / D. S. Vostrikov, E. S. Bochkarev, P. V. Dimitrov, M. A. Vaniev // Izvestiya VolgGTU. 2019. № 12 (235). S. 126-131.
6. *Tuzhikov, O. O.* «ТОМ-3000» – avtomatizirovannyj ispytatel'nyj kompleks dlya opredeleniya ozonostojkosti rezin / O.O. Tuzhikov i dr. // Kauchuk i rezina. – M., 2009. – S. 35–38.

E. S. Bochkarev, D. S. Vostrikov, E. V. Drozdov, O. O. Tuzhikov, M. A. Vaniev

STUDYING OF EFFICIENT AND SEMI-EFFICIENT CURING SYSTEMS INFLUENCE ON DYNAMICAL PROPERTY AND OZONRESISTANT OF RUBBER

Volgograd Technical State University

Abstract. There was showed dependence of the storage modulus and the loss modulus on shear deformation in torsion. For the first time type of curing system influence on Payne and Mullins effect is investigated. The Cole-Cole plots exhibit the contribution of the cross-linking system effect in the dynamic properties of rubber. There was increase of ozone resistance of rubber based on efficient curing system in condition general stress to critical stress is showed.

Keywords: efficient and semi-efficient curing systems, curing, accelerators, nitrile butadiene rubber, dynamic property, Payne affect, «Cole-Cole», ozone resistance