

Влияние термомеханохимических превращений натурального каучука на свойства резиновых смесей и резин на его основе

В настоящее время мировой эластомерный рынок состоит из натурального каучука (НК) – 40 % и синтетических каучуков – 60 %. По прогнозам специалистов наблюдается тенденция увеличения доли НК. Предполагается, что к 2015–2020 гг. его доля составит 50 %. С целью расширения области применения натурального каучука представляет интерес получить НК с содержанием хлора от 0,5 до 15 %, т.к. известно, что такое содержание галогена не ухудшает эластических свойств каучука.

существенное влияние оказывает величина молекулярной массы (ММ) и содержание гель-фракции (C_g , %).

Целью данной работы является изучение особенностей механохимических превращений НК в процессе его переработки в двухроторном скоростном резиносмесителе для выявления наиболее оптимальных областей проведения галоидной механохимической модификации.

На первом этапе нами определены величина ММ и содержание гель-фракции образцов НК основных поставщиков

С увеличением времени переработки увеличивается пластичность резиновых смесей, обусловленная уменьшением исходного ($M_{исх}$) и минимального ($M_{мин}$) крутящих моментов, что связано со снижением ММ каучука вследствие протекания деструкционных процессов. Существенного влияния на такие вулканизационные характеристики, как время начала вулканизации, оптимальное время вулканизации и скорость вулканизации не наблюдается.

В ранее проведенных работах по галоидной механохимической модификации синтетического аналога НК, изопренового каучука СКИ-3 [1–3], было установлено, что на глубину протекания реакции присоединение галогена к термомеханически активированным макромолекулам каучука

этого природного полимера на мировой рынок.

В табл. 1 приведены определенные структурные параметры НК и страна производитель.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что наиболее полно отвечает ранее обозначенным требованиям по ММ и содержанию гель-фракции каучук вьетнамского производства (SVR 3L) [4].

Далее был изучен процесс переработки натурального каучука марки SVR 3L (Вьетнам) и определены структурные параметры образцов переработанного натурального каучука и свойства эластомерных композиций на их основе.

Механическую переработку НК проводили на лабораторном двухроторном резиносмесителе типа РВСД-01-60 (с фрикцией 1:1,5). Продолжительность механической обработки образцов каучука SVR 3L составляла 5, 10, 20, 30, 40, 50 и 60 мин. Опытные образцы каучука перерабатывали в режиме саморазогрева. Изучали изменение ММ, содержание гель-фракции и температуры каучуков в зависимости

Таблица 1. Структурные параметры НК.смесей на его основе и физико-механические свойства вулканизатов

Тип каучука	$[\eta]$	$M_n \cdot 10^{-4}$	C_g , %
SVR 3L Вьетнам	6,27	138	19,5
NKHC Камерун	5,9	127,5	13,3
SMR GP Малайзия	6,4	144	2,5

Примечание. $[\eta]$ – характеристическая вязкость;
 M_n – средневязкостная молекулярная масса;
 C_g – содержание гель-фракции.

Таблица 2. Влияние продолжительности термомеханохимической обработки натурального каучука SVR 3L на вулканизационные характеристики резиновых смесей на его основе и физико-механические свойства вулканизатов

Показатель		Продолжительность переработки, мин							
		0	5	10	20	30	40	50	60
Крутящий момент, дН·м	$M_{исх}$	9,5	8	7,5	7,5	5,5	4	4,5	4
	$M_{мин}$	6,7	6,5	6	6	3,5	2,8	2,5	2,5
	$M_{макс}$	29,7	28	27,5	27	24,5	22,2	22,5	21,5
	$M_{опт}$	27,4	25,9	25,4	24,9	22,4	20,3	20,5	19,6
	$M_{исх}/M_{мин}$	1,4	1,2	1,3	1,3	1,6	1,5	1,8	1,6
t_v мин		2	1,5	2	2,2	2,5	1,5	2,5	2,5
t_{90} мин.		7	7	7	8	8	7	8	8
R_v %/мин.		20	18,2	20	17,2	18,2	18,2	18,2	18,2
σ, МПа, при удлинении	200%	1,6	1,5	1,1	1,3	1,2	1,1	1,1	1,1
	500%	17,3	16,5	15,4	16,6	14,4	13,6	13,6	12,8
f_p , МПа		20,6	20,5	20,2	19,3	16,3	15	14,2	13,3
ε, %		675	660	620	610	600	600	575	570
ε _{ост} , %		4	8	6	8	10	10	14	19

Примечание. $M_{исх}$ – исходный крутящий момент; $M_{мин}$ – минимальный крутящий момент; $M_{макс}$ – максимальный крутящий момент; $M_{опт}$ – крутящий момент при оптимальном времени вулканизации; $M_{исх}/M_{мин}$ – термопластичность; t_v – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации; R_v – скорость вулканизации; σ – условное напряжение; f_p – условная прочность при растяжении; ε – относительное удлинение при разрыве; ε_{ост} – относительное остаточное удлинение после разрыва.

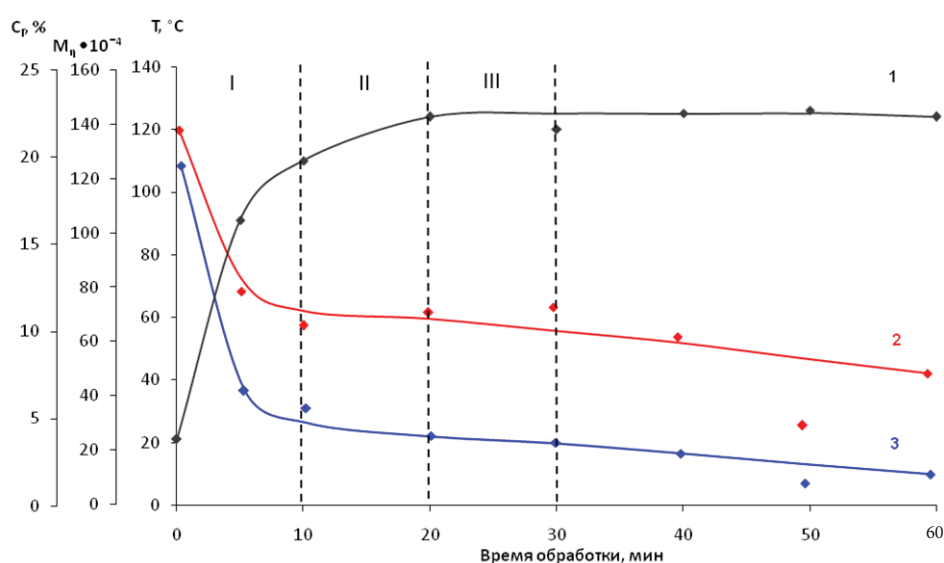


Рис. 1. Зависимость температуры (1), средневязкостной молекулярной массы (2) и содержания гель-фракции (3) от продолжительности механической переработки каучука SVR 3L (производства Вьетнам).

от продолжительности механического воздействия.

Результаты исследования термомеханохимических превращений каучука SVR 3L представлены на рис. 1. Из приведенных данных видно, что при термомеханической обработке НК механодеструкционные процессы протекают в основном на начальной стадии переработки (до 10 мин) в области сравнительно низких температур (от 20 до 110 °С). В данном временном интервале наблюдается изменение молекулярной массы от 140 до $68 \cdot 10^4$ и содержания гель-фракции от 20 до 5 %.

При временах обработки от 10 до 60 мин наблюдается небольшое изменение ММ от 68 до $50 \cdot 10^4$, а гель-фракции – от 5 до 3 %. Температура обрабатываемого каучука в интервале от 10 до 60 мин обработки изменяется от

110 до 130 °С. Можно предположить, что в этом временном интервале, в основном, преобладают термо-механоактационные процессы без разрыва макромолекул и частичной (небольшой) термически активированной деструкции макромолекул каучука и его гель-фракции.

С целью изучения влияния структурных параметров образцов НК, переработанных в различных температурно-временных интервалах, на свойства резиновых смесей и резин на их основе в рамках стандартных наполненных рецептур для НК [5] были изготовлены резиновые смеси, определены их вулканизационные характеристики и физико-механические свойства вулканизатов. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что с увеличением времени переработки увеличивается пластичность резиновых смесей, обусловленная уменьшением исходного ($M_{исх}$) и минимального ($M_{мин}$) крутящих моментов, что связано со снижением ММ каучука вследствие протекания деструкционных процессов. Существенного влияния на такие вулканизационные характеристики, как время начала вулканизации, оптимальное время вулканизации и скорость вулканизации не наблюдается. Заметно некоторое понижение значения максимального крутящего момента ($M_{макс}$) с увеличением времени переработки НК, что указывает на уменьшение прочностных свойств вулканизатов.

При рассмотрении физико-механических свойств вулканизатов с увеличением времени переработки каучука обнаружено падение прочностных характеристик (условное напряжение при 200 и 500 %, условная прочность при растяжении), незначительное снижение относительного удлинения и увеличение относительного остаточного удлинения после разрыва. Необходимо отметить, что до 30 мин переработки включительно, изменение приведенных выше параметров незначительно, в то время как при временах переработки, 40, 50 и 60 мин наблюдается резкое их изменение.

На основе критического анализа данных, полученных в результате проведенного эксперимента, нами выделено три области механохимической галоидной модификации натурального каучука SVR 3L:

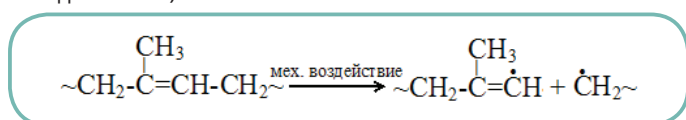
I область – время переработки каучука от 0 до 10 мин (механодеструкция макромолекул и гель-фракции каучука);

II область – время переработки каучука от 10 до 20 мин (механоактивация и термически активированная механодеструкция);

III область – время переработки каучука от 20 до 30 мин (преобладающая механоактивация и в некоторой степени термически активированная механодеструкция).

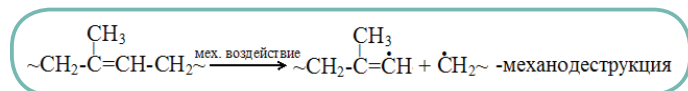
Наиболее вероятные процессы, протекающие в вышеприведенных температурно-временных интервалах, представлены на следующих схемах:

I. процесс механодеструкции (время переработки каучука от 0 до 10 мин):

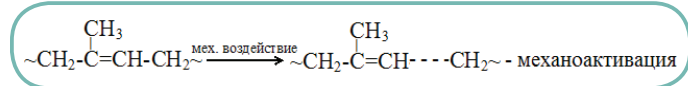


II. механодеструкция и механоактивация (изменение валентных углов С-С связи без ее разрыва) (время

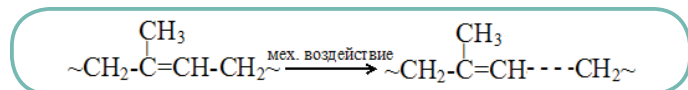
переработки каучука от 10 до 20 мин):



и



III. механоактивация (время переработки каучука от 20 до 30 мин):



Таким образом, проведенные исследования позволили установить характер изменения структурных параметров натурального каучука SVR 3L (ММ и содержание гель-фракции) в зависимости от продолжительности механической переработки полимера, изучить влияние данных параметров на свойства эластомерных композиций на основе каучуков, подвергнутых термомеханическому воздействию. С учетом характера протекающих механохимических процессов, наблюдаемых при переработке натурального каучука, а также свойств эластомерных композиций на основе этих каучуков определены наиболее приемлемые температурно-временные интервалы проведения механохимической галоидной модификации. Предполагается, что переработка каучуков в вышеприведенных температурно-временных интервалах в присутствии хлорсодержащего модификатора должна выявить влияние механодеструкционных и механоактивационных процессов на глубину реакции галогенирования.

Библиографический список

1. Андриясян Ю.О., Корнев А.Е., Гулбекян А.Л. Изучение свойств резин на основе термо-механохимически модифицированных диеновых эластомеров. // Тез. докл. IX конф. РАН «Деструкция и стабилизация полимеров» (Москва, 2001). С.11.
2. Андриясян Ю.О., Попов А.А., Гулбекян А.Л., Корнев А.Е. Влияние структуры мономерного звена диенового эластомера на характер протекания термо-механохимических превращений при механической переработке. // Каучук и резина. 2002. №3. С. 4.
3. Андриясян Ю.О., Попов А.А., Гулбекян А.Л., Корнев А.Е. Влияние термо-механохимических превращений диеновых эластомеров на некоторые характеристики резиновых смесей и резин на их основе. // Там же. 2002. №4. С. 18.
4. Думнов С.Е., Михайлов И.А., Андриясян Ю.О. и др. Изучение термомеханических превращений натурального каучука. // Тез. докл. Седьмой ежегодной межд. конф. ИБХФ РАН – ВУЗы (Москва, 2007). С. 102.
5. Большой справочник резинщика. Т.1. Каучуки и ингредиенты. / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 735с.

Поступила в редакцию 18.02.2013.