

August 2019

Properties of model rubber compounds with modified Angren kaolin

Vapaev Murodjon Dusummatovich

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, www.vmd.uz@mail.ru

Teshabaeva Elmira Ubaydullaevna

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, elmira-teshaboeva@mail.ru

Ibadullaev Ahmadjon

Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan, ibadullaev1957@bk.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

 Part of the [Polymer and Organic Materials Commons](#)

Recommended Citation

Murodjon Dusummatovich, Vapaev; Elmira Ubaydullaevna, Teshabaeva; and Ahmadjon, Ibadullaev (2019) "Properties of model rubber compounds with modified Angren kaolin," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2019 : No. 3 , Article 42.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2019/iss3/42>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

PROPERTIES OF MODEL RUBBER COMPOUNDS WITH MODIFIED ANGREN KAOLIN

Murodjon Dusummatovich VAPAEV (www.vmd.uz@mail.ru),
Elmira Ubaydullaevna TESHABAeva (elmira-teshaboeva@mail.ru), Ahmadjon IBADULLAEV (ibadullaev1957@bk.ru)
Tashkent Chemical-Technological Institute, Uzbekistan

As a result of studies, the effect of modified Angren kaolin on the properties of elastomeric compositions based on synthetic polyisoprene and oil-filled styrene-butadiene rubbers were revealed. Plastoelastic and relaxation properties, as well as resistance to scorching and vulcanization kinetics of rubber compounds with traditional and modified Angren kaolin, were determined. The relationship of the elastic-strength properties of vulcanizates with the type and quantitative content of the modified Angren kaolin used is established.

Keywords: rubber compound, rubber, vulcanization, accelerator, activator, modified kaolin.

СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ С МОДИФИЦИРОВАННЫМ АНГРЕНСКИМ КАОЛИНОМ

Муроджон Дусумматович ВАПАЕВ (www.vmd.uz@mail.ru),
Эльмира Убайдуллаевна ТЕШАБАЕВА (elmira-teshaboeva@mail.ru), Ахмаджон ИБАДУЛЛАЕВ (ibadullaev1957@bk.ru)
Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан

В результате исследований выявлено влияние модифицированного Ангреноского каолина на свойства эластомерных композиций на основе синтетического полиизопренового и маслонеполненного бутадиен-стирольного каучуков. Определены пластоэластические и релаксационные свойства, а также стойкость к подвулканизации и кинетика вулканизации резиновых смесей с традиционными и модифицированным Ангреноским каолином. Установлена взаимосвязь упруго-прочностных свойств вулканизатов с типом и количественным содержанием применяемого модифицированного Ангреноского каолина.

Ключевые слова: резиновая смесь, каучук, вулканизация, ускоритель, активатор, модифицированный каолин.

MODIFIKATSIYALANGAN ANGREN KAOLINI BILAN TO'LDIRILGAN MODEL TARKIBLI REZINA ARALASHMALARINING XOSSALARI

Murodjon Dusummatovich VAPAEV (www.vmd.uz@mail.ru),
Elmira Ubaydullaevna TESHABAeva (elmira-teshaboeva@mail.ru), Ahmadjon IBADULLAEV (ibadullaev1957@bk.ru)
Toshkent kimyo-texnologiya instituti, O'zbekiston

Tadqiqotlar natijasida modifikatsiyalangan Angren kaolinining sintetik poliizopren va moy bilan to'ldirilgan butadienstiroi kauchuklari asosidagi elastomer kompozitsiyalarining xossalari ta'siri o'rganilgan. Plastoelastik va reologik xossalari, shuningdek Angren kaolini va modifikatsiyalangan Angren kaolinlari bilan to'ldirilgan rezina aralashmalarining podvulkanizatsiyaga chidamliligi va vulkanlanish kinetikasiga ta'sirlari aniqlangan. Vulkanizatlarining elastik-bardoshlilik xossalari modifikatsiyalangan Angren kaolinining turi va miqdoriy tarkibi bilan o'zaro bog'liqligi ko'rsatilgan.

Kalit so'zlar: kauchuk aralash, kauchuk, vulkanizatsiya, akselerator, aktivator, o'zgartirilgan kaolin.

Введение

Научно-технический прогресс в области композиционных эластомерных материалов во многом связан с созданием новых ускорителей вулканизации, обеспечивающих получение вулканизатов заданной структуры и свойств.

Как правило, свойства резин зависят от правильного выбора технологического режима и вулканизирующей системы, при которой формируется структура и соответствующие физико-механические характеристики эластомерной композиции.

Согласно современным представлениям, серная вулканизация рассматривается как микрогетерогенный процесс, который определяется не только закономерностями элементарных химических реакций между каучуком и вулканизирующим агентом, но и коллоидно-химическими факторами. При введении традиционных ускорителей: альтакса и каптакса в состав эластомерной композиции, доля гетерогенной реакции возрастает, что обуславливается формированием вулканизационной сетки с узким распределением активных цепей по размерам и улучшением свойств вулканизатов.

В этом аспекте определенного внимания заслуживает вулканизация композиционных эластомерных материалов на основе каучуков

серной вулканизации с комбинациями ускорителей, активаторов и других ингредиентов, что дает возможность получать композиты с необходимым комплексом технических свойств.

Применение вулканизирующих агентов при комбинации с алюмосиликатными наполнителями позволяет оказывать влияние не только на технологический процесс вулканизации, но и на структуру резины из-за однородного распределения вулканизирующих агентов.

Помимо значительного увеличения скорости сшивания в главном периоде с сохранением или увеличением индукционного периода наблюдается увеличение плотности сшивки вулканизата, снижение сульфидности поперечных связей, способствующее увеличению стойкости резин к воздействию повышенных температур, износостойкостью, многократному растяжению и сжатию [1-4].

В связи с этим актуальной проблемой является использование в составе резиновых смесей композиционных вулканизирующих агентов, содержащих одновременно вулканизатор, ускоритель и активатор.

В то же время дефицитность оксида цинка и некоторое его негативное влияние на окружающую среду требует разработки рецептур резиновых смесей, содержащих пониженную дозировку основного активатора вулканизации.

Таблица 1
Вязкость по Муни стандартных резиновых смесей

Наименование ингредиентов	Вязкость по Муни, усл. ед.	
	СКИ-3	СКМС-30АРКМ-15
Оксид цинка, ускорители, наполнитель ЕК	8,1	28,2
МАК, 40 мас.ч.	9,8	29,9

Таблица 2
Показатели релаксации напряжений исследуемых резиновых смесей на основе СКИЗ и СКМС-30АРКМ-15

Наименование ингредиентов	Показатели релаксации			
	СКИ-3		СКМС-30АРКМ-15	
	tg α'	Kp, %	tg α'	Kp, %
Ускоритель, активатор, ЕК	-1,158	79,0	-0,754	55,3
МАК	-1,217	84,0	-0,699	54,9

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали модифицированный Ангренинский каолин (МАК) [5], СКИ-3, СКМС-30АРКМ-15, и стандартные резиновые смеси. Стандартные резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах при температуре поверхности валков 323-328 К, их вулканизацию проводили при 394 К в течение 20 мин. для СКИ-3 и 424 К в течение 40 мин. для СКМС-30 АРКМ-15. Дозировку наполнителей при выбранном оптимальном режиме вулканизации варьировали от 10 до 60 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука и в рецептуре удалён технический углерод. Оценивали в наполненных резиновых смесях технологические и вулканизатах физико-механические показатели по соответствующим ГОСТ.

Исследования проводились в наполненных эластомерных композициях на основе СКИ-3 и СКМС-30АРКМ-15, содержащие 40 мас. ч. Еленинский каолин (ЕК) и вместо ускорителя, активатора и ЕК добавлено 40 мас. ч. МАК.

Результаты и обсуждение

В результате взаимодействия этих компонентов смеси друг с другом возникают, с одной стороны металлические оксиды в составе АК, а с другой – модификатор, которые являются ускорителем и активатором для исследуемой системы. Макромолекулы модификатора, сформировавшиеся на поверхности частиц ангренинского каолина, приобретают кинетическую стабильность, и постепенно диспергируются в массе каучука. Поверхностный слой частиц улучшает также совместимость действительного агента вулканизации с каучуком и способствует адсорбции каучука на поверхность дисперсных частиц МАК.

Одним из важнейших методов оценки технологических свойств резиновых смесей является определение их вязкости по Муни [6]. В таблице 1 представлены результаты исследования резиновых смесей на основе СКИ-3 и СКМС-30АРКМ-15, содержащих вулканизирующие агенты.

Из представленных данных видно, что замена ускорителя, оксида цинка и ЕК на МАК приводит к некоторому увеличению вязкости по Муни резиновых смесей на основе исследуемых каучуков. Так, для смеси на основе СКИ-3, содержащей только ускоритель, оксид цинка и ЕК показатель вязкости равен 8,1 усл. ед. Муни, а для смесей с преобладающим содержанием нового МАК значение вязкости составляет 9,8 усл. ед. Муни. Аналогичная зависимость выявлена и для эластомерных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука СКМС-30АРКМ-15. Такой характер изменения вязкости по Муни резиновых смесей, вероятно, может быть обусловлен особенностями взаимодействия поверхности вводимого МАК и ингредиентами, входящими в состав резиновой смеси и получением однородной композиции. Определение вязкости по Муни резиновых смесей оказывается не всегда достаточным для установления всех особенностей переработки эластомерных композиций, поэтому применяют дополнительно релаксационные показатели. Специфику переработки каучуков и резиновых смесей определяют их вязкоупругие свойства, проявляющиеся в развитии высокоэластических деформаций, нарастающих до максимума и реализующих структурную релаксацию напряжений. Установление зависимости изменения релаксаций напряжений исследуемых эластомерных композиций от состава ингредиентов проводили на вискозиметре MV 2000, который в течение минуты после остановки ротора фиксировал показания остаточного крутящего момента через небольшие промежутки времени. На основании полученных данных, рассчитывается коэффициент релаксации (Kp), являющийся критерием оценки перерабатываемости каучуков и резиновых смесей (табл. 2).

Тангенс угла наклона касательной к графику релаксации через 1 с после остановки ротора (tg α') или наклон кривой релаксации в логарифмических координатах (α), является мерой скорости релаксации. На наклон кривой релаксации могут оказывать влияние особенности синтеза, молекулярно-массовое распределение, разветвление, средняя молекулярная масса, микроструктура полимера, содержание наполнителей, размер их частиц, содержание добавок, метод смешения и др.

Из таблицы видно, что при введении МАК в резиновые смеси на основе СКМС-30АРКМ-15, коэффициент релаксации практически не изменяется. В то же время для резиновых смесей на основе СКИ-3 выявлено, что

Таблица 3
Оптимальное время вулканизации (t_{90})
и скорость вулканизации (tRh) резиновых смесей
на основе СКИ-3 и СКМС-30АРКМ-15

Наименование ингредиентов	СКИ-3		СК(М)С-30АРКМ-15	
	t_{90} , мин	tRh , мин ⁻¹	t_{90} , мин	tRh , мин ⁻¹
Ускорители, оксид цинка, ЕК	14,50	1,48	45,15	0,70
МАК	12,39	1,43	48,18	0,43

применение МАК способствует облегчению релаксационных процессов, протекающих в матрице. Так, значение коэффициента релаксации для резиновой смеси, содержащей промышленные ингредиенты, составляет 79,0%, а для смеси с МАК $K_p = 84,0\%$. Об увеличении скорости релаксации напряжений также свидетельствует изменение тангенса угла наклона кривой релаксации. В данном случае для композиции с промышленными ингредиентами $\text{tg } \alpha' = -1,158$, а для смеси с МАК $-1,217$.

Анализ полученных данных позволяет предполагать, что незначительное увеличение вязкости по Муни резиновых смесей на основе СКИ-3 и СКМС-30АРКМ-15 при введении МАК не приводит к ухудшению перерабатываемости эластомерных композиций, поскольку не наблюдается значительного изменения релаксационных показателей, характеризующих специфические особенности технологических свойств каучуков и резиновых смесей. При переработке эластомерных композиций важной характеристикой является стойкость резиновых смесей к преждевременной вулканизации. Величина индукционного периода зависит от состава смеси и вулканизирующей системы, температурных параметров технологических процессов, а также режимов механического нагружения. Для количественной оценки склонности резиновых смесей к подвулканизации используются показатели начала (t) и скорости подвулканизации (Δt). На основании полученных результатов выявлено, что использование МАК в составе эластомерных композиций способствует повышению стойкости к подвулканизации резиновых смесей. Следует отметить, что для резиновых смесей на основе СКИ-3, содержащих исследуемые ингредиенты, изменение скорости подвулканизации незначительно по сравнению с композицией на основе СКМС-30АРКМ-15. В данном случае основным фактором, снижающим стойкость резиновых смесей к подвулканизации, является природа полимера. Синтетические изопреновые каучуки типа СКИ-3 имеют большую неопределенность по сравнению с бутадиенстирольными каучуками, что в свою очередь, способствует увеличению скорости сшивания макромолекул каучука. В то же время результаты исследований показали, что с увеличением

Таблица 4
Условная прочность при растяжении (f_p)
и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p)
резинов на основе СКИ-3 и СКМС-30АРКМ-15

Наименование ингредиентов	СКИ-3		СКМС-30АРКМ-15	
	ϵ_p , %	f_p , МПа	ϵ_p , %	f_p , МПа
Ускоритель, оксид цинка, ЕК	890	18,1	530	1,9
МАК	960	19,5	500	2,2

содержания МАК в составе резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15 скорость подвулканизации уменьшается в 1,2–1,5 раза.

Такой характер изменения свойств композиций, вероятно, связан с процессами образования действительного агента вулканизации, в котором участвуют вулканизирующий агент и МАК. В связи с тем, что содержание цинка в МАК меньше, чем при использовании только оксида цинка, а также ввиду сложного состава исследуемого ингредиента, возможно, что при температуре проведения испытания скорость взаимодействия всех компонентов вулканизирующей системы меньше, чем в случае использования традиционных ускорителя и активаторов вулканизации. Помимо основного процесса образования поперечных связей в результате взаимодействия эластомера с вулканизирующим агентом происходят и побочные процессы циклизации и модификации цепей, перегруппировки образовавшихся вулканизационных связей, термической и окислительной деструкции цепей эластомера и вулканизационных связей.

Вулканизация является завершающим процессом производства резиновых изделий, во многом определяющим их поведение при эксплуатации [7]. Определение кинетических параметров вулканизации позволяет оценить влияние различных ингредиентов на изменение свойств эластомерных композиций в процессе формирования пространственной сетки вулканизата.

В таблице 3 приведены результаты исследования кинетики вулканизации резиновых смесей. Результаты исследований показали, что при введении МАК в резиновые смеси на основе СКИ-3 оптимальное время вулканизации сокращается по сравнению с резиновой смесью, содержащей исходные компоненты (ускорители, оксид цинка и ЕК) в 1,17 раза. Известно, что наибольшую активность взаимодействия с компонентами вулканизирующей системы оксид цинка проявляет, находясь в растворимой форме в виде солей жирных кислот. В связи с тем, что в МАК оксиды металлов находятся совместно с модификаторами и распределены по всей резиновой смеси, то, вероятно, это и способствует переходу при температуре вулканизации одновременно в растворимую форму, обеспечивающую более высокую скорость процесса структу-

рирования.

Для смесей на основе СКМС-30АРКМ-15 наблюдается аналогичная зависимость изменения кинетических параметров вулканизации, что и для смесей на основе полиизопренов. Вулканизирующие агенты оказывают влияние не только на кинетику вулканизации резиновых смесей, но и на упруго-прочностные свойства резин за счет изменения плотности сшивки вулканизата и сульфидности поперечных связей. В табл. 4 приведены основные упруго-прочностные показатели исследуемых резин.

Из таблицы видно, что увеличение содержания в составе резиновых смесей на основе исследуемых каучуков МАК приводит к повышению условной прочности при растяжении резин. Для вулканизатов содержащих МАК на основе СКИ-3 выявлено улучшение эластических свойств. Так, для резин с исходными компонентами показатель относительного удлинения при разрыве равен 890%, а для резины с исследуемым МАК- 960%. В то же время для вулканизатов на основе СКМС-30 АРКМ-15 не установлено четкой зависимости изменения отно-

сительного удлинения при разрыве от содержания МАК в составе эластомерной композиции. Такой характер изменения свойств резин на основе используемых каучуков при введении МАК, вероятно, обусловлен не только особенностями строения эластомерной матрицы, но и различиями структуры полученного вулканизата, а именно плотностью поперечной сшивки и энергией образующихся связей между макромолекулами каучука.

Заключение

На основании полученных результатов установлено, что введение МАК в состав эластомерных композиций на основе СКИ-3 и СКМС-30АРКМ-15 позволяет получать резиновые смеси и вулканизаты, не уступающие по свойствам эластомерным композициям, содержащим традиционные ингредиенты – ускорители и активаторы вулканизации, а также ЕК. Удаление этих трех компонентов из состава резиновых смесей приводит к сокращению времени смешения и даёт возможность, получать однородные композиции с улучшенными технологическими и физико-механическими свойствами.

REFERENCES

1. Shershnev V.A. Razvitie predstavleniy o roli aktivatorov sernoy vulkanizatsii yglevodeorodnix elastomerov. Chast' 1. [Development of representations of the role of activators sulfur cured hydrocarbon elastomers Part 1]. *Kauchuk i rezina.*, 2012, no. 1, pp. 31-36.
2. Heideman G., Noordermeer J.W.M., Datta R.N., Van Baarle B. Zinc Loaded Clay as activator in Sulfur Vulcanization: A New Route for Zinc Oxide, *Rubber Chem.Technol.*, 2004, no. 77, pp. 336-342.
3. Karmanova O.V., Popova L.V., Poimenova O.V. Sozdanie aktiviruyushix sistem dlya effektivnoy vulkabisatsii elastomerov [Creation of activating systems for effective vulcanization of elastomers]. *Vestnik VGTUIT*, 2014, no. 3, pp. 126-129
4. Rogativa T.V., Shumskii V.F., Kutianina V.S., Getmanchuk I.P. et al. The Effect of technological additive Technol on the rheological properties of styrenebutadiene rubber. *Kauchuk i rezina.*, 2004, no. 3, pp. 24-28.
5. Vapaev M.D., Akhmadzhonov S.A., Teshabaeva E.U., Ibadullayev A. Investigation of modified angren caoline as filling and activator of vulcanization of some elastomeric compositions. *European science review*, 2018, no. 9-10, pp. 29-33.
6. Burhin H. G., Spreutels W., Sezna J. Bickozimetr Mooney MV 2000: Izmereniya relaksatsii po Mooney sirix polimerov i kompayndirovannix kautschukov. [Mooney relaxation measurements of crude polymers and compound rubbers]. *Kautschuk, Gummi, Kunststoff*, 1990, vol. 43, no. 5, pp. 431–436.
7. Mark Dj., Erman B., Eyrih F. *Science and Technology of Rubber*. Amsterdam.Boston.Heidelberg. London. New York, Oxford, Parij,San Diego, Tokio, 2005. 812 p. (Russ. Ed.: Berlina A.A., Morozova Yu.L. *Kauhuk i rezina. Nauka i texnologiya. Dolgoprudniy. Intellect Publ.*, 2011. 768 p.).