

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов

Иван Сергеевич Спиридонов, Евгений Николаевич Егоров, Николай Иванович Кольцов*

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский просп., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015
E-mail: ivanspiridonov91@mail.ru, enegorov@mail.ru, koltsovni@mail.ru*

Николай Филиппович Ушмарин, Сергей Иванович Сандалов

АО «Чебоксарское производственное объединение им. В.И. Чапаева», ул. Социалистическая, 1, Чебоксары, Российская Федерация, 428006
E-mail: ushmarin@mail.ru, sandalov-1963@yandex.ru

Изучено влияние различных технологических добавок на перерабатываемость резиновой смеси и упруго-прочностные свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука. Исследование проведено с целью установления технологических добавок, повышающих упруго-прочностные показатели резины и её стойкости к воздействию агрессивных углеводородных сред. В состав исследуемой резиновой смеси входили бутадиен-нитрильный каучук БНКС-28АМН, новоперокс БП-40, монометакрилат цинка, диафен ФП, ацетонанил Н, олигоэфиракрилаты МГФ-9 и ТГМ-3, наполнитель технический углерод П 803 и другие ингредиенты. На лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 готовили варианты резиновой смеси путем смешения каучука с ингредиентами и технологическими добавками. В качестве технологических добавок применялись лубстаб-01, цинколет ВВ 222, диспергатор Fl plus и оксанол ЦС-100. Для полученных вариантов резиновой смеси исследовались вулканизационные характеристики на реометре MDR 3000 фирмы «Мон Теш». Изготовленную резиновую смесь вулканизовали в двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом прессе ВП-400-2Э при температуре 150 °С в течение 30 мин. Исследования упруго-прочностных свойств резин осуществлялись согласно существующим для резиновой промышленности стандартам. Изучение термоагрессивостойкости вулканизатов проводилось путем определения изменения их упруго-прочностных свойств после теплового воздействия стандартной жидкости СЖР-1, а также изменения массы после выдержки в смеси изооктана с толуолом. В результате проведенных исследований установлено, что введение технологических добавок приводит к повышению упруго-прочностных показателей резины за счет улучшения диспергирования наполнителя технического углерода П 803 и других компонентов смеси в матрице каучука. Лучшими упруго-прочностными показателями и их наименьшими изменениями после воздействия агрессивных углеводородных сред характеризуется резина, содержащая цинколет ВВ 222.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, резина, технологические добавки, упруго-прочностные свойства

INFLUENCE TECHNOLOGICAL ADDITIVES ON PROPERTIES OF RUBBER BASED ON BUTADIENE-NITRILE CAOUTCHUC

I.S. Spiridonov, N.F. Ushmarin, E.N. Egorov, S.I. Sandalov, N.I. Kol'tsov

Ivan S. Spiridonov, Evgeniy N. Egorov, Nikolay I. Kol'tsov *

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia

E-mail: ivanspiridonov91@mail.ru, enegorov@mail.ru, koltsovni@mail.ru *

Nikolay F. Ushmarin, Sergey I. Sandalov

The Joint Stock Company "Cheboksary Production Association named after V.I. Chapaev", Socialist st., 1, Cheboksary, 428006, Russia

E-mail: ushmarin@mail.ru, sandalov-1963@yandex.ru

Influence of various technological additives on processability of the rubber mixture and the elastic-strength properties of rubber based on butadiene-nitrile caoutchuc BNKS-28AMN was investigated. The study was conducted with the aim of establishing technological additives that increase the elastic-strength characteristics of rubber and its resistance to the action of aggressive hydrocarbon media. The composition of the rubber mixture to be studied included butadiene-nitrile rubber BNKS-28AMN, novoperoks BP-40, zinc monometacrylate, diaphene FP, acetonyl H, oligoester acrylates MGF-9 and TGM-3, carbon black filler P 803 and other ingredients. On lab rollers LB 320 150/150, rubber compound variants were prepared by mixing rubber with ingredients and processing aids. As technological additives were used lubstab-01, zincllet BB 222, dispersant Fl plus and oxanol CS-100. For the rubber mixture variants, the vulcanization characteristics on the MDR 3000 rheometer manufactured by Mon Tech were investigated. The rubber mixture was vulcanized in a two-storey hydraulic electrically heated press VP-400-2E at a temperature of 150 °C for 30 minutes. Investigations of the elastic-strength properties of vulcanizates were carried out according to the existing standards for the rubber industry. The study of the thermo-aggressiveness of vulcanizates was carried out by determining the change in their elastic-strength properties after the thermal action of the standard liquid SZHR-1, as well as the change in mass after aging in a mixture of isooctane and toluene. As a result of the conducted studies it was found that the introduction of technological additives leads to an increase in the elastic-strength index of rubber by improving the dispersion of carbon black filler P 803 and other components of the mixture in the rubber matrix. The best elastic-strength characteristics and the smallest their change after exposure to aggressive hydrocarbonic fluids is characterized rubber containing zinkolet BB 222.

Key words: butadiene-nitrile caoutchuc, rubber, technological additives, elastic-strength properties

Для цитирования:

Спиридонов И.С., Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Влияние технологических добавок на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 53–57

For citation:

Spiridonov I.S., Ushmarin N.F., Egorov E.N., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. Influence technological additives on properties of rubber based on butadiene-nitrile caoutchuc. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 53–57

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в резиновой промышленности существенно возрос интерес к использованию технологических добавок (ТД), которые позволяют улучшить перерабатываемость резиновых смесей и устранить нестабильность технологиче-

ского поведения (плохое диспергирование и однородность распределения наполнителей и других ингредиентов в резиновых смесях, залипание смеси к рабочим органам оборудования, длительные циклы смешения и высокие энергозатраты и т.д.), проявляющегося при изготовлении и переработке резиновых смесей [1-3]. ТД способствуют

улучшению технологичности резиновых смесей и повышению физико-механических показателей вулканизатов и, в конечном итоге, улучшают качество готовой продукции [4, 5]. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния различных ТД на технологические свойства (перерабатываемость) высоконаполненной резиновой смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука, а также на физико-механические свойства резины, используемой для изготовления уплотнительных элементов пакерно-якорного оборудования, применяемого в нефтегазодобывающей промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В состав исследуемой резиновой смеси входили бутадиен-нитрильный каучук БНКС-28АМН с содержанием нитрила акриловой кислоты 27-30%, новоперокс БП-40, монометакрилат цинка, диафен ФП (N-изопропил-N'-фенил-*para*-фенилендиамин), ацетонанил Н (полимеризованный 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин – продукт конденсации ацетона с анилином), олигоэфиракрилаты МГФ-9 (α,ω -диметакрилатбистриэтиленгликольфталат) и ТГМ-3 (три(оксиэтилен)- α,ω -диметакрилат), наполнитель – технический углерод П 803 и другие ингредиенты. Первый (базовый) вариант резиновой смеси готовился без ТД. Второй – пятый ее варианты дополнительно содержали по 2,0 мас.ч. ТД: лубстаб-01 – смесь сложных эфиров ненасыщенных жирных кислот и оксидов кальция, магния, цинка (ТУ 24.92-001-37450212-2014), цинколет ВВ 222 – сложный эфир насыщенных жирных кислот (фирма «DBH Osthandelsgesellschaft mbH», Германия), диспергатор FI plus – добавка на основе металлического мыла, высококипящих спиртов и жирных кислот (фирма «Kuttner GmbH», Германия) и оксанол ЦС-100 – поверхностно-активное вещество $C_nH_{2n+2}O(CH_2CH_2O)_mH$, $n = 19-20$, $m = 100$ (ТУ 6-36-1029-90). Резиновую смесь изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 в две стадии. На первой стадии смешивали каучук БНКС-28АМН с ингредиентами и ТД. Новоперокс БП-40 вводили на второй стадии. Время изготовления резиновой смеси базового варианта составило 16 мин, а с ТД – 13 мин. Затем определялись вулканизационные характеристики резиновой смеси на реометре MDR 3000 Basic фирмы «Mon Tech». Вулканизацию стандартных образцов всех вариантов резиновой смеси проводили в двухэтажном гидравлическом электрообогреваемом вулканизационном прессе ВП-400-2Э при 150 °С в течение 30 мин.

Исследования свойств резины осуществлялись согласно существующим для резиновой промышленности стандартам: упруго-прочностные свойства определяли по ГОСТ 270-75; твердость по Шору А – по ГОСТ 263-75; сопротивление раздиру – по ГОСТ 262-79; относительную остаточную деформацию сжатия – по ГОСТ 9.029-74; стойкость к термическому старению – согласно ГОСТ 9.024-74 и действию агрессивных углеводородных сред – по ГОСТ 9.030-74.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены исследованные варианты резиновой смеси, их вулканизационные характеристики и упруго-прочностные свойства вулканизатов.

Таблица

Варианты и свойства резиновой смеси и вулканизатов
Table. Variants and properties of rubber mixture and vulcanizates

Технологические добавки, показатели	Варианты резиновой смеси, мас.ч.				
	1	2	3	4	5
Лубстаб-01	-	2,0	-	-	-
Цинколет ВВ 222	-	-	2,0	-	-
Диспергатор FI plus	-	-	-	2,0	-
Оксанол ЦС-100	-	-	-	-	2,0
Вулканизационные характеристики резиновой смеси при 170 °С					
M_H , дН·м	56,86	47,12	43,27	48,55	47,69
M_L , дН·м	1,62	1,62	1,57	1,70	1,76
t_s , мин	0,72	0,82	0,86	0,81	0,78
t_{90} , мин	12,19	12,79	13,00	12,88	12,80
Свойства вулканизатов (вулканизация 150 °С, 30 мин)					
f_p , МПа	15,3	16,2	16,7	15,5	16,1
ϵ_p , %	150	170	190	160	180
Н, ед. Шор А	81	78	80	80	80
В, кН/м	51	52	53	49	54
ОДС при 30% сжатии (125 °С×24 ч), %	23,5	26,1	25,0	27,6	26,0
Изменение свойств вулканизатов после выдержки в СЖР-1 (125 °С, 24 ч)					
$\Delta f_p/f_p$, %	-14,3	-8,4	-1,8	-10,1	-11,2
$\Delta \epsilon_p/\epsilon_p$, %	-46,7	-10,5	5,9	33,0	11,1
ΔH , ед. Шор А	+3	+3	+3	+2	+4
Изменение массы вулканизатов после выдержки в смеси изооктан:толуол = 70:30 (23 °С, 24 ч)					
$\Delta m/m$, %	+17,4	16,6	+14,0	+16,0	+13,2

Эффективность использования ТД в резиновой смеси оценивали по изменению крутящего момента во времени (рис. 1).

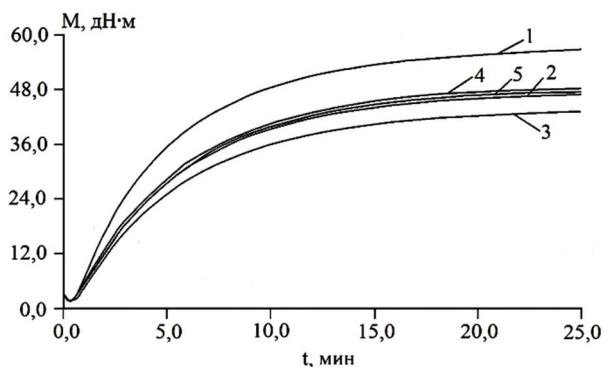


Рис. 1. Изменение крутящего момента во времени для различных вариантов резиновой смеси при 170 °С (номера кривых соответствуют номерам вариантов таблицы)

Fig. 1. Torque change over the time for different variants of rubber mixtures at 170 °C (numbers of curves correspond to the numbers of variants of Table)

Из данных таблицы и рис. 1 следует, что для вариантов резиновой смеси, содержащих ТД, по сравнению с базовым вариантом наблюдается увеличение времен начала (t_s), оптимума (t_{90}) вулканизации и уменьшение максимального крутящего момента (MH). Введение ТД в резиновую смесь практически не влияет на минимальный крутящий момент (ML). Это свидетельствует о том, что введение ТД в резиновую смесь приводит к улучшению диспергирования наполнителя (технического углерода П 803) и других компонентов смеси в матрице каучука. Следует также отметить, что введение ТД в резиновую смесь снижает цикл смешения за счет хорошей гомогенизации наполнителя и других ингредиентов смеси в каучуковой матрице. Как известно [1], эффективность ТД определяется их способностью в процессе изготовления резиновой смеси понижать поверхностное натяжение, концентрируясь на границах каучука с наполнителями и порошкообразными ингредиентами. Для третьего варианта резиновой смеси, содержащего цинколет ВВ 222, наблюдается лучшее распределение технического углерода П 803 в матрице каучука, поскольку данный вариант смеси характеризуется наименьшим значением максимального крутящего момента. Это, по-видимому, связано с особенностями состава резиновой смеси и самого цинколета ВВ 222 по сравнению с остальными ТД.

Из таблицы следует, что для вулканизатов, содержащих ТД, наблюдается улучшение упругопрочностных показателей: условной прочности при растяжении (f_p) и относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) по сравнению с вулканизатом базового варианта резиновой смеси. Причем, наибольшими значениями f_p и ϵ_p обладает вулканизат третьего варианта резиновой смеси, содержащий цинколет ВВ

222. Введение ТД в резиновую смесь практически не влияет на твердость (H), сопротивление раздиру (B) вулканизатов и незначительно повышает в допустимых пределах их относительную остаточную деформацию сжатия ($ОДС$) по сравнению с вулканизатом базового варианта резиновой смеси. Последнее согласуется с данными, приведенными в работе [2], согласно которым ТД, представляющие собой смеси сложных эфиров жирных кислот, ведут себя как разбавители, увеличивая составляющую модуля вязкости каучуков в высокоэластическом состоянии. Вследствие этого, резины, содержащие такие ТД, характеризуются теплообразованием в динамических условиях испытания и имеют повышенные значения $ОДС$.

Введение ТД в резиновую смесь способствует улучшению качества уплотнительных элементов пакерно-якорного оборудования. Это иллюстрирует рис. 2, на котором приведены фотографии поверхностей уплотнительных элементов, полученных из резиновой смеси, не содержащей и содержащей цинколет ВВ 222.

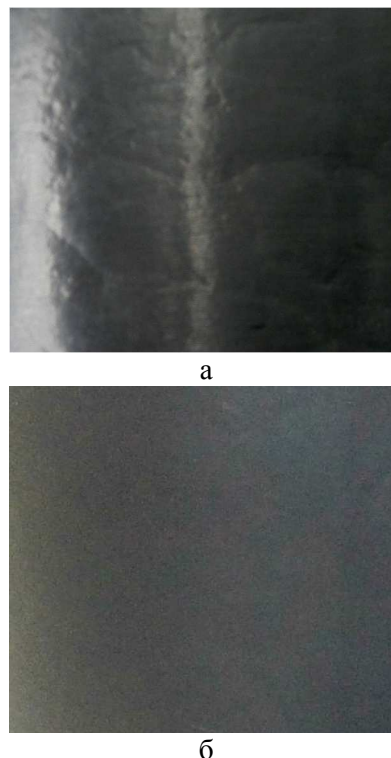


Рис. 2. Фотографии поверхностей уплотнительных элементов на основе резиновой смеси, не содержащей (а) и содержащей цинколет ВВ 222 (б) (масштаб 2:1)

Fig. 2. Pictures of surfaces of sealing elements on the basis of a rubber mixture not containing (a) and containing zinkolet ВВ 222 (б) (scale 2:1)

Из рис. 2 следует, что поверхность уплотнительного элемента, изготовленного из резиновой

смеси без ТД, имеет «следы течения» резины в отличие от поверхности уплотнительного элемента, полученного из резиновой смеси с использованием цинколета ВВ 222.

В дальнейшем были исследованы изменения свойств вулканизатов различных вариантов резиновой смеси после их суточной выдержки в агрессивных углеводородных средах – стандартной жидкости СЖР-1 при 125 °С и смеси изооктан+толуол при 23 °С. Как видно из таблицы, содержащие ТД вулканизаты характеризуются меньшими изменениями упруго-прочностных свойств и массы, чем вулканизат базового варианта резиновой смеси. Причем наименьшими изменениями перечисленных показателей как при комнатной, так и повышенной температурах обладает вулканизат, содержащий цинколет ВВ 222.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гришин Б.С.** Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). Ч. 1. Казань: КГТУ. 2010. 506 с.
2. Технология резины: Рецептуростроения и испытания. Под ред. Дж.С. Дика, Пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 620 с.
3. **Дик Дж.С.** Как улучшить резиновые смеси. 1800 Практических рекомендаций для решения проблем. Пер. с англ. СПб.: ЦОП «Профессия». 2016. 352 с.
4. **Резников М.С., Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Сандалов С.И.** Исследование влияния технологических добавок на свойства резин на основе эпихлоргидриновых и пропиленоксидных каучуков. *Каучук и резина*. 2016. № 1. С. 18-21.
5. **Дьяконова Л.М.** Применение технологически активных добавок в эластомерах. *Каучук и резина*. 2007. № 3. С. 14-17.

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние ТД лубстаба-01, цинколета ВВ 222, диспергатора Fl plus и оксанола ЦС-100 на технологические свойства резиновой смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28АМН, а также упруго-прочностные показатели вулканизатов. Установлено, что наибольшими упруго-прочностными показателями и наименьшими их изменениями после выдержки в агрессивных углеводородных средах обладает вулканизат резиновой смеси, содержащий цинколет ВВ 222.

Исследование выполнено в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства на АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» при финансовой поддержке Минобрнауки России, договор №03.G25.31.0227.

REFERENCES

1. **Grishin B.S.** Rubber industry materials (information-analytical database). Part 1. Kazan: KGTU. 2010. 506 p. (in Russian).
2. Rubber technology: Compounding and testing for performance / Edited by J.S. Dick. Translation from English. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii. 2010. 620 p. (in Russian).
3. **Dick J.S.** How to improve rubber compounds. 1800 Experimental ideas for problem solving. Translation from English. SPb.: TsOP «Professiya». 2016. 352 p. (in Russian).
4. **Reznikov M.S., Ushmarin N.F., Egorov E.N., Sandalov S.I.** Study of the influence of processing additives on the properties of rubber based on epichlorohydrine and propylene oxide rubbers. *Kauchuk i Rezina*. 2016. N 1. P. 18-21 (in Russian).
5. **Dyakonova L.M.** The use of technologically active additives for elastomers. *Kauchuk i Rezina*. 2007. N 3. P. 14-17 (in Russian).

*Поступила в редакцию 19.07.2017
Принята к опубликованию 05.09.2017*

*Received 19.07.2017
Accepted 05.09.2017*