

УДК 678.074.06

Особливості формування властивостей еластомерних композицій за наявності алюмосилікатів бентонітового типу

В.І. Овчаров¹, Л.О. Соколова¹, О.В. Платохіна¹, В.А. Свідерський²

¹Український державний хіміко-технологічний університет
8, пр. Гагаріна, Дніпропетровськ, 49000, Україна

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
37, пр-т Перемоги, Київ, 03056, Україна

Наведені результати досліджень впливу мінеральних алюмосилікатів бентонітового типу кальцієвої та натрієвої форм у кількості від 5 до 25 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку на формування властивостей еластомерних композицій на основі аморфного бутадієнметилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРК і композицій протекторного типу на основі комбінації каучуків загального призначення. Показана позитивна дія бентонітів на формування технологічних властивостей гумових сумішей та окремих фізико-механічних характеристик вулканізаторів у порівнянні з відомими мінеральними наповнювачами каоліном і білою сажею БС-120.

Ключові слова: еластомерна композиція, мінеральний наповнювач, алюмосилікати бентонітового типу, технологічні, вулканізаційна та фізико-механічні характеристики.

Вступ.

Один із ефективних способів формування необхідного комплексу властивостей еластомерних матеріалів – наповнення їх високодисперсними неорганічними або органічними речовинами з метою покращення обробки гумових сумішей, механічних і деяких спеціальних властивостей гум, зниження вартості виробів [1]. Найважливіший і найпоширеніший наповнювач еластомерних композицій – технічний вуглець [2]. Але як наповнювачі переважно використовують дисперсні мінеральні наповнювачі, що зумовлено зростанням цін на нафтову сировину для виробництва технічного вуглецю, його шкідливістю для людини та навколишнього середовища [3–5]. Тому останнім часом мінеральні наповнювачі все частіше розглядають як альтернативу не тільки технічному вуглецю, а й синтетичним кремнеземним наповнювачам [6, 7].

Значна зацікавленість мінеральними наповнювачами класу алюмосилікатів бентонітового типу та отриманим із них монтморилонітом викликана можливістю отримання за їх наявності (в малих концентраціях) еластомерних нанокомпозитів, наприклад [7–10], з хорошими механічними, динамічними, бар'єрними та іншими властивостями. Отримані результати інтенсифікації та поглиблення вулканізації з модифікованими (інтеркальованими) четвертинними амонієвими солями шаруватими алюмосилікатами пояснюються наявністю на їх поверхні амонієвих угруповань, які здатні активувати процес сірчаної вулканізації [7, 9]. Органічні сполуки із кватернізованим атомом нітрогену як індивідуальні добавки не тільки активують чи прискорюють

процес вулканізації еластомерних композицій на основі каучуків загального призначення [11, 12], а й покращують технологічні, фізико-механічні та адгезійні властивості гумових сумішей і гум [13]. Немодифіковані тонкодисперсні алюмосилікати бентонітового типу як наповнювачі композицій з полідієнів також активують процес сірчаної вулканізації щодо відомих мінеральних наповнювачів [14], позитивно впливають на ряд технологічних характеристик гумових сумішей і, вірогідно, більш доступні та дешеві (ніж модифіковані четвертинними амонієвими солями) для раціонального використання сировини вітчизняних родовищ у виробництві гумових сумішей для виготовлення екологічно безпечних гумових виробів.

Мета роботи – встановлення впливу тонкодисперсних алюмосилікатів бентонітового типу за їх вмісту від 5 до 25 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку на формування комплексу властивостей еластомерних композицій аморфного бутадієнметилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРК, композицій протекторного типу на основі комбінації каучуків загального призначення СКІ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15 (60:20:20) і визначення перспективних напрямів використання шаруватих алюмосилікатів вітчизняних родовищ у виробництві гумових сумішей для виготовлення виробів з них.

Методика дослідження.

У роботі досліджено тонкозмелені бентоніти кальцієвої та натрієвої форм. Шаруватий алюмосилікат бентоніт кальцієвої форми отримано з мінеральної сировини Дашуківського родовища Черкаської області.

Таблиця 1. Хімічний склад бентонітів кальцієвої та натрієвої форм

Складова	Бентоніт	
	кальцієвої форми	натрієвої форми
SiO ₂	58,80	58,63
TiO ₂	1,14	1,10
Al ₂ O ₃	17,58	17,43
Fe ₂ O ₃ + FeO	6,30	5,81
MnO	0,03	0,02
MgO	2,17	0,24
CaO	2,16	0,21
Na ₂ O + K ₂ O	0,18	3,81
P ₂ O ₅	0,05	0,01
S	0,21	0,17
п.п.п.	11,38	12,57

Шляхом додаткової обробки бентоніту кальцієвої форми водним розчином Na₂CO₃ за температури 80 °С протягом 3 год. отримано бентоніт натрієвої форми. Хімічний склад алюмосилікатів бентонітового типу наведено в табл. 1.

Гранулометричний склад кальцієвої форми бентоніту показав, що близько 97% досліджуваного бентоніту становить фракція, розміром менша 0,01 мм (табл. 2), а середнє значення характеристики $1/d$ дорівнює 36. Питома поверхня бентоніту кальцієвої форми становить 18,2 м²/г, а натрієвої форми – 23,7 м²/г, що априорі дає змогу віднести дані наповнювачі до напівпосилуючих або непосилуючих.

Незважаючи на загальну термостабільність бентонітів у температурному діапазоні від 20 до 500 °С та вище, за даними термогравіметричного аналізу відмічено, що бентоніт кальцієвої форми (рис. 1) містить до 12% адсорбованої води. Вміст летких за температури 105 °С становить близько 8%.

Аналіз ІЧ-спектрів мінеральних проб (бентонітів) у діапазоні від 400 до 4000 см⁻¹ дав змогу віднести смуги поглинання до валентних коливань структурних ОН-груп (3640 і 3627 см⁻¹) та ОН-груп у складі адсорбованої води (3422, 1636 см⁻¹), валентних коливань зв'язків Si–O (1050 см⁻¹) та Al–OH (920 см⁻¹), деформаційних коливань зв'язків Al–O–Si (530 см⁻¹) та Si–O–Si (460 см⁻¹). Такі результати ІЧ-спектрального аналізу дають змогу в певній мірі наблизити бентоніти до природних алюмосилікатів

Таблиця 2. Гранулометричний склад кальцієвої форми бентоніту за результатами седиментаційного аналізу

Розмір фракції, мкм	Вміст, % мас.
500–300	-
300–100	3,2
100–75	5,5
75–25	7,2
25–10	13,4
10–2	18,6
2–1	25,8
Менше 1	26,0

типу каолін і відрізнити їх від білої сажі.

Дослідження впливу бентоніту кальцієвої форми за його вмісту від 5 до 25 мас.ч. каучуку на формування комплексу властивостей еластомерних композицій аморфного бутадієнметилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРК виконано на основі гумової суміші стандартного складу (мас.ч.): каучук (100,0), сірка (2,0), тіазол 2МБС (3,0), оксид цинку (5,0), стеаринова кислота (1,5). Порівняння дії шаруватого алюмосилікату бентоніту на властивості еластомерних композицій здійснено щодо дії відомих мінеральних наповнювачів: гідратованого силікату алюмінію – каоліну та гідратованого діоксиду кремнію – білої сажі марки БС-120 за рівних (з бентонітом) концентрацій їх введення.

Застосування бентонітів кальцієвої та натрієвої форм виконано за перспективним напрямом використання мінеральних наповнювачів в еластомерних композиціях шинного протекторного типу [4] на основі комбінації синтетичних каучуків загального призначення СКІ-3+СКД+СКМС-30 АРКМ-15 (60:20:20) за наявності в них сірчаної вулканізуючої системи звичайного типу, техвуглецевого наповнювача, пом'якшувача та системи стабілізаторів. Експериментом передбачалося

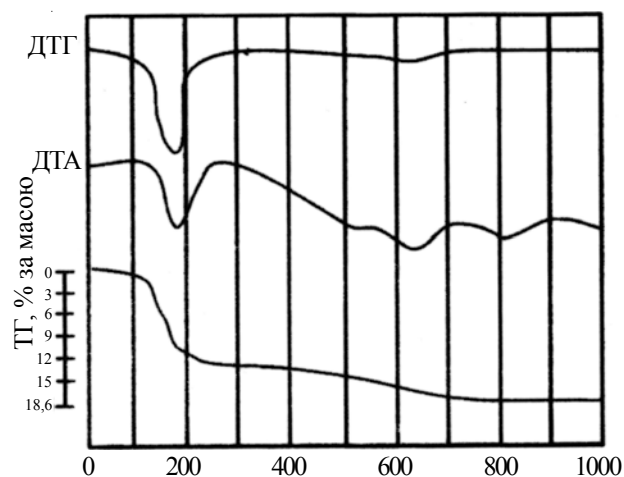


Рис. 1. Дані термогравіметричного аналізу кальцієвої форми бентоніту на дериватографі ОД-112

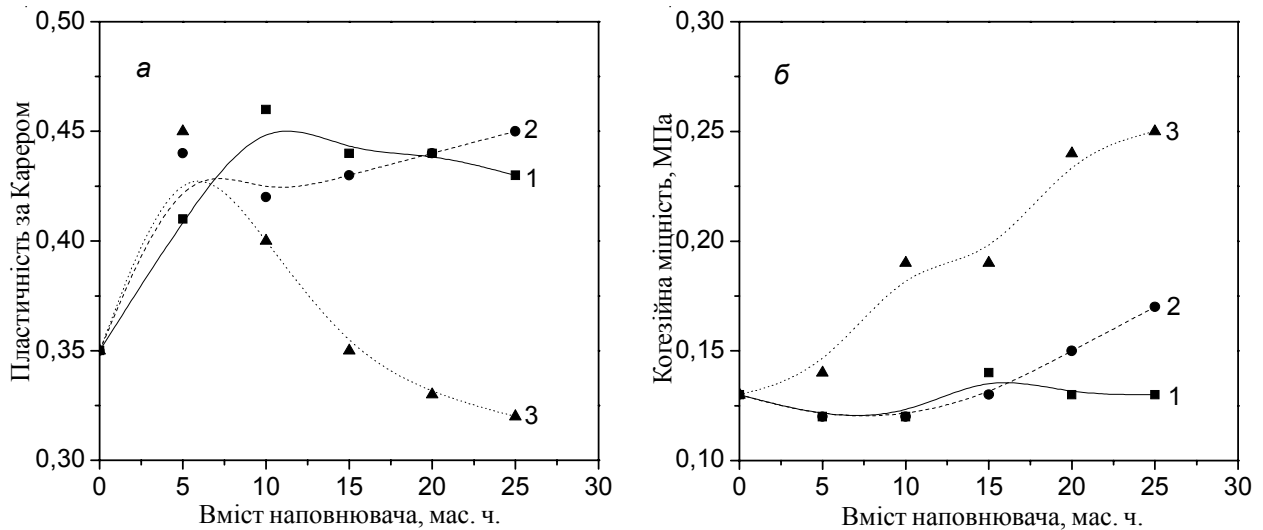


Рис. 2. Вплив типу мінеральних наповнювачів та їх концентрації на пластичність (а) та когезійну міцність (б) модельних гумових сумішей на основі СКМС-30 АРК: 1 – бентоніт кальцієвої форми; 2 – каолін; 3 – біла сажа БС-120

оцінювання впливу додатково введених 5 та 10 мас. ч. бентонітів у порівнянні з рівномасовими добавками кремнекислоти марки БС-120 і можливості використання бентоніту спільно з кремнекислотним наповнювачем.

Маточні суміші виготовляли в лабораторному гумозмішувачі за загальноприйнятими режимами з подальшим усередненням на вальцях. Дослідні алюмосилікати бентонітового типу та відомі мінеральні наповнювачі вводили в гумові суміші традиційним способом на вальцях. Вулканізували зразки гум для фізико-механічних випробувань на гідравлічних пресах в оптимальному режимі вулканізації.

У процесі виконання роботи за діючими стандартами та відомими методиками [2, 13, 15] визначали характеристики алюмосилікатів бентонітового типу, досліджували їх вплив на технологічні та фізико-механічні властивості гумових сумішей і гум.

Аналіз отриманих результатів.

Встановлено (рис. 2а), що подібно до дії відомих мінеральних наповнювачів каоліну та білої сажі введення

5–25 мас.ч. бентоніту кальцієвої форми в еластомерну композицію з СКМС-30 АРК підвищує рівень показника пластичності за Карером на 17–26 % порівняно з контрольною ненаповненою гумовою сумішшю стандартного складу. Підвищення вмісту бентонітів до 25 мас.ч. не супроводжується тенденцією негативного впливу на пластичну деформацію каучуку. Що також характерно за впливом на цей показник гумових сумішей для каоліну, але не більш посилює, ніж біла сажа БС-120, підвищення дозування якої від 5 до 25 мас.ч. супроводжується зниженням пластичності еластомерних композицій з 0,45 до 0,32.

Встановлений ефект дії бентоніту кальцієвої форми, можна пояснити таким чином. Якщо гумова суміш є типовою колоїдною системою [2], то підвищення пластичності еластомерної композиції може бути спричинене порушенням її агрегативної стійкості, послабленням силового поля часток дисперсної фази та руйнуванням первинних агрегатів алюмосилікатів. Саме цим і малою сумісністю з каучуковою матрицею зумовлений факт незначного впливу шаруватого силікату

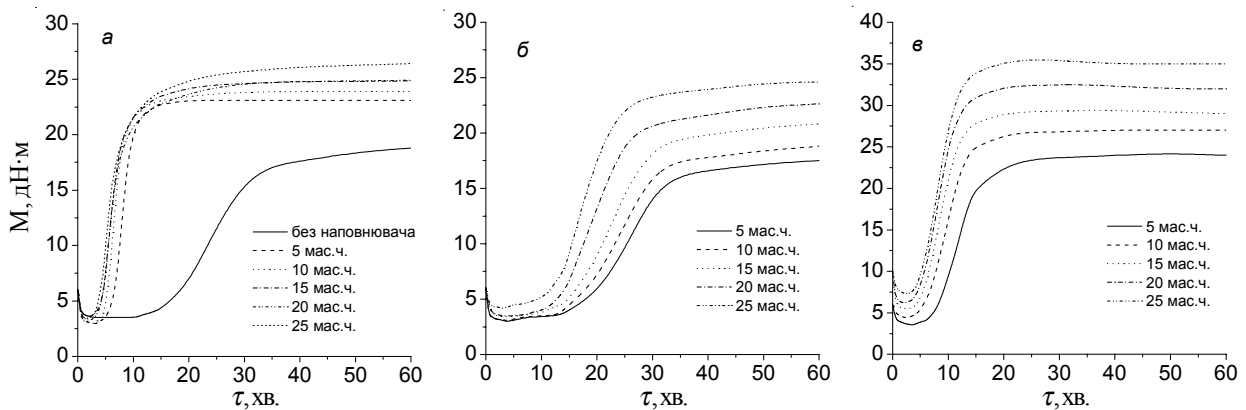


Рис. 3. Кінетичні криві процесу сірчаної вулканізації еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРК за температури 155 °С за наявності бентоніту кальцієвої форми (а), каоліну (б) та білої сажі БС-120 (в)

Таблиця 3. Реометричні характеристики еластомерних композицій з СКМС-30АРК за наявності мінеральних наповнювачів

Показник	Тип наповнювача															
	Бентоніт кальцієвої форми						Каолін					Біла сажа				
Вміст наповнювача, мас. ч.	–	5	10	15	20	25	5	10	15	20	25	5	10	15	20	25
$M_L, \text{дН}\cdot\text{м}$	3,5	3,0	3,0	3,6	3,3	3,4	3,0	3,2	3,5	3,5	4,3	3,6	4,5	5,5	6,2	7,4
$M_{Н,НФ}, \text{дН}\cdot\text{м}$	18,8	23,1	23,8	24,6	24,7	26,1	17,5	18,7	20,7	22,6	24,5	24,1	27,4	29,4	32,5	35,5
$\Delta M, \text{дН}\cdot\text{м}$	15,3	20,1	20,8	21,0	21,4	22,7	14,5	15,5	17,2	19,1	20,2	20,5	22,9	23,9	26,3	28,1
$t_s, \text{хв}$	15,6	5,6	4,6	4,1	3,9	3,5	15,0	14,3	13,5	11,7	10,0	6,9	5,4	4,9	4,3	4,4
$t_{c90}, \text{хв}$	35,5	10,7	10,3	12,2	14,2	14,9	33,5	32,6	31,6	29,8	24,2	17,6	15,2	13,6	13,0	13,2
$R_V, \text{хв}^{-1}$	5,0	19,6	17,5	12,3	9,7	8,8	5,4	5,5	5,5	5,5	7,0	9,3	10,2	11,5	11,5	11,4

на когезійну міцність композиції на основі СКМС–30 АРК з підвищенням їх вмісту (рис. 2б).

Бентоніт у вивченому діапазоні концентрацій істотно впливає на характер кривих процесу сірчаної вулканізації СКМС–30 АРК за температури 155 °С, активуючи утворення дійсного агента вулканізації на стадії індукційного періоду вулканізації, підвищуючи швидкість в основному періоді вулканізації та відносний ступінь зшивання (враховуючи кут нахилу кінетичних кривих в основному періоді та рівень моменту крутіння на плато вулканізації, рис. 3а). В цілому вплив бентоніту на реометричні характеристики гумових сумішей подібний до дії білої сажі, але перевершує її за активністю впливу аналогічних концентрацій (рис. 3б, в). Це підтверджується і рівнем розрахованих параметрів реометрії, наведених у табл. 3.

Враховуючи наявність кореляції між рівнем параметра мінімального моменту крутіння (M_L) та в'язкістю за Муни [16], відповідно до даних табл. 3, бентоніт кальцієвої форми за температури 155 °С випробувань у досліджуваному діапазоні концентрацій не тільки не впливає негативно на рівень реометричного показника M_L (як це спостерігається за наявності білої сажі БС-120), а, навпаки, покращує технологічність гумових сумішей з СКМС–30 АРК. Але цей вплив (зменшення рівня показника M_L до 14 %) значно менший в порівнянні з раніше зазначеним підвищенням пластичності. Вірогідно, це пов'язано з тим, що показник M_L , визначений за температури 155 °С, менш чутливий до взаємодії каучук–бентоніт і бентоніт–бентоніт, ніж показник пластичності, визначений за температури 70 °С. Тобто, покращення технологічності гумових сумішей на основі бутадієнметилстирольного каучуку в значній мірі зумовлене адсорбційно-фізичними процесами за участі досліджуваного шаруватого алюмосилікату, а не його хімічною взаємодією з каучуком.

Бентоніт кальцієвої форми поглиблює процес вулканізації та структурування гум з СКМС–30 АРК. Про це свідчить підвищення на 20–50 % рівня показників максимального моменту крутіння ($M_{Н,НФ}$) та відносний ступінь вулканізації за параметром $\Delta M = M_{Н,НФ} - M_L$ (табл. 3). За впливом на ці параметри еластомерних

композицій бентоніт переважає каолін, але поступається білій сажі. Про це також свідчать дані рис. 4, побудованого в координатах: відношення ΔM наповнених вулканізаторів ($\Delta M_{НАП}$) до ΔM ненаповнених вулканізаторів ($\Delta M_{НЕНАП}$), функції від відношення вмісту наповнювача (m_f , мас.ч.) до вмісту каучуку (m_p , мас.ч.), згідно з методикою [2]. Кутовий коефіцієнт (α_f) наведеної на рис. 4 залежності – показник посилюючої дії наповнювача, яка більш значна для відомих мінеральних складових і менш виражена у бентоніту, та є мірою структурності наповнювачів безпосередньо в вулканізатах. Звідси, шаруваті силікати типу бентонітів більш здатні до флокуляції (часткової агрегації) на стадії індукційного періоду вулканізації.

Незважаючи на те, що за тривалістю індукційного періоду, часом досягнення оптимуму вулканізації та показниками швидкості вулканізації гумові суміші за наявності бентоніту наближаються до показників композицій з білою сажею БС-120 і перевищують композиції з каоліном (табл. 3), існують значні відмінності впливу вмісту бентоніту на кінетичні характеристики сірчаної вулканізації еластомерних композицій на

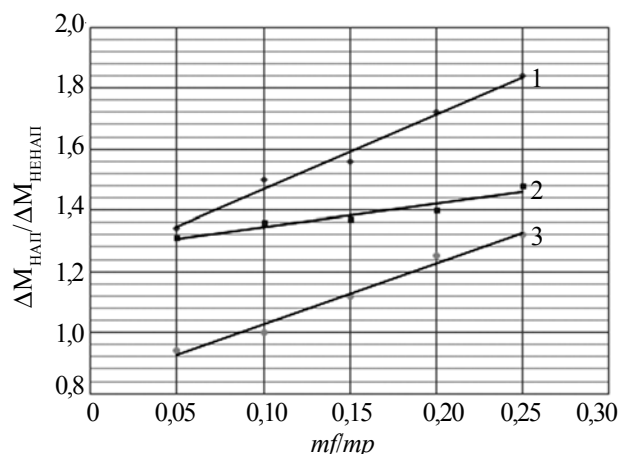


Рис. 4. Вплив типу та вмісту мінерального наповнювача (m_f/m_p) на приріст моменту крутіння ($\Delta M_{НАП}/\Delta M_{НЕНАП}$) еластомерних композицій на основі СКМС–30АРК за даними реометрії за $T = 155$ °С: 1 – БС-120; 2 – бентоніт; 3 – каолін

Таблиця 4. Властивості гум на основі каучуку СКМС-30АРК з різними типом і вмістом мінеральних наповнювачів

Інгредієнт або показник	Тип наповнювача														
	Бентоніт кальцієвої форми					Каолін					Біла сажа				
Вміст наповнювача, мас.ч.	5	10	15	20	25	5	10	15	20	25	5	10	15	20	25
Показники за нормальних умов															
f_p , МПа	1,9	2,1	2,3	2,1	2,2	1,8	2,5	3,5	3,2	4,4	3,0	3,7	4,9	6,9	10,5
ϵ , %	300	300	273	393	287	433	427	417	343	387	400	420	437	470	523
B , кН/м	8	7	9	9	9	7	9	11	14	16	8	12	13	16	19
H , ум.од.	50	51	53	53	54	45	45	49	50	52	48	52	54	58	60
S , %	50	48	50	50	48	48	50	50	49	46	50	46	46	44	42
Температуроутворення за Гудріч (Δt), градуси	16,0	17,5	15,5	16,5	17,0	20,0	20,0	19,0	22,0	24,0	19,0	19,0	22,0	26,0	29,0
Температуростійкість за $T = 100$ °С															
f_p , МПа	1,8	1,8	1,4	1,5	1,5	1,6	1,5	2,2	1,7	2,2	1,6	1,7	2,0	2,1	2,1
K_p	0,94	0,86	0,61	0,71	0,68	0,89	0,60	0,63	0,53	0,50	0,53	0,46	0,41	0,30	0,20
ϵ , %	90	90	90	110	90	180	130	140	173	110	140	183	200	173	170
K_ϵ	0,30	0,30	0,33	0,38	0,31	0,42	0,30	0,34	0,50	0,28	0,35	0,44	0,46	0,37	0,33
Показники після повітряного старіння за $T = 100$ °С протягом 24 год.															
f_p , МПа	2,0	2,1	2,6	2,3	2,2	2,3	3,0	3,8	3,3	4,7	2,8	3,7	4,0	5,4	7,5
S_p , %	5,26	0	13,04	9,52	0	27,78	20,00	8,57	3,13	6,82	-6,67	0	-18,37	-21,74	-28,57
ϵ , %	197	200	237	210	190	273	267	300	333	260	247	280	247	307	320
S_ϵ , %	-34,33	-33,33	-13,19	-28,33	-33,80	-36,95	-37,47	-28,06	-32,07	-32,82	-38,25	-33,33	-43,48	-34,68	-38,81
B , кН/м	8	8	11	8	10	9	11	12	15	15	11	12	13	18	18
S_B , %	0	14,29	22,22	-11,11	11,11	28,57	22,22	9,09	7,14	-6,25	37,50	0	0	12,50	-5,26

основі СКМС–30 АРК.

Як і для білої сажі, з підвищенням вмісту бентоніту в еластомерних композиціях від 5 до 25 мас.ч. відбувається зменшення значення параметра часу початку вулканізації (t_s) у 2,8–4,5 раза. Така активуюча дія бентоніту і білої сажі на стадії індукційного періоду сірчаної вулканізації пов'язана з їхніми близькими фізико-хімічними характеристиками і, насамперед, з наявністю на поверхні силанольних угруповань. Але більша здатність бентоніту до адсорбції та катіонного обміну (ніж білої сажі та каоліну) спричиняє інший вплив шаруватого алюмосилікату на час досягнення оптимуму вулканізації (t_{c90}) і швидкість вулканізації (R_v) – з підвищенням вмісту бентоніту збільшується значення показника t_{c90} у 1,4–2,5 раза та зменшується значення показника R_v (табл. 3). Тобто, на відміну від впливу каоліну та білої сажі БС-120, підвищення вмісту бентоніту в гумових сумішах з СКМС–30 АРК призводить до уповільнення головної стадії процесу вулканізації, а використання бентоніту в кількості 5–15 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку покращує вулканізацію.

За ефектом посилюючої дії на гуми з аморфного бутадієнметилстирольного каучуку досліджений бентоніт поступається не тільки білій сажі БС-120, а й каоліну (табл. 3). Як і за нормальних умов випробувань, за рівнем показників умовної міцності (f_p) і відносного подовження (ϵ) за температури 100 °С та після теплового

старіння гуми з бентонітом поступаються гумам з каоліном та білою сажею (табл. 4). Але за значеннями коефіцієнта температуростійкості за умовної міцності бентонітвмісні вулканізати з СКМС–30 АРК кращі. На відміну від вулканізаторів, що містять білу сажу марки БС-120, дослідні гуми з бентонітом мають також кращий опір до теплового старіння за показником f_p , і близькі за значеннями зміни інших характеристик гум у процесі теплового старіння. Тобто, бентонітвмісні гуми на основі СКМС–30 АРК за умовною міцністю при розтягуванні більш стійкі до короткочасної дії температури 100 °С та теплового старіння, ніж гуми з білою сажею БС-120, і близькі до каолінвмісних гум.

Позитивним фактом для гум з досліджуваним шаруватим силікатом, порівняно з гумами з каоліном і білою сажею, є більш ніж на третину менше їх теплоутворення при багаторазовому стисканні, яке майже не змінюється від введення бентоніту в ненаповнені гуми стандартного складу (табл. 4). Це може бути зумовлене тим, що з підвищенням вмісту бентоніту з 5 до 25 мас.ч. за умови збереження еластичності гум (S) зростання рівня показника твердості за Шором А (H) не перевищує 10%. Тоді як, для гум з посилюючою білою сажею БС-120 в дослідженому діапазоні концентрацій зростання показника твердості досягає 25% (50% – щодо ненаповненої гуми), а зниження еластичності – 16%.

Отже, встановлені особливості формування

Таблиця 5. Технологічні та фізико-механічні властивості гумових сумішей та гум протекторного типу за наявності мінеральних добавок

Інгредієнт або показник	Гумова суміш									
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
Вміст інгредієнта, мас. ч.										
ТВ N 339	60	60	60	60	60	60	60	60	55	50
БС-120	–	5	10	–	–	–	–	5	5	5
Бентоніт Са-К	–	–	–	5	10	–	–	5	5	10
Бентоніт Na-К	–	–	–	–	–	5	10	–	–	–
Властивості гумових сумішей										
Пластичність за Карером	0,40	0,39	0,38	0,42	0,40	0,40	0,41	0,42	0,42	0,46
Когезійна міцність, МПа	0,23	0,22	0,21	0,21	0,23	0,20	0,22	0,21	0,23	0,17
Результати реометрії за $T = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$										
M_L , дН·м	7,7	7,8	7,8	7,5	7,6	7,4	7,0	6,8	7,0	6,8
M_{HR} , дН·м	25,0	24,2	24,2	24,2	23,8	23,3	21,5	23,0	23,9	22,1
ΔM , дН·м	17,3	16,4	16,4	16,7	16,2	15,9	14,5	16,2	16,9	15,3
t_{c90} , хв	11,6	10,7	10,7	10,6	11,3	11,4	11,0	11,5	11,2	11,4
t_s , хв	5,7	5,1	4,8	5,5	5,4	6,1	6,3	5,4	5,0	5,3
R_V , хв ⁻¹	16,9	17,8	16,9	19,6	16,9	18,9	21,3	16,4	16,1	16,4
Властивості гум в оптимумі вулканізації за нормальних умов										
f_{100} , МПа	1,8	1,8	1,7	1,8	1,8	1,7	1,5	1,7	1,8	1,3
f_{300} , МПа	9,5	9,1	9,1	9,3	8,6	9,4	8,2	8,5	8,2	6,2
Коефіцієнт посилення, f_{300}/f_{100}	5,3	5,1	5,4	5,2	4,8	5,3	5,5	5,0	4,6	4,8
f_p , МПа	24,0	23,1	22,4	22,2	20,1	20,5	17,3	21,2	22,3	20,3
ϵ , %	600	617	633	580	573	553	530	620	643	663
B , кН/м	90	91	87	89	86	96	83	79	89	78
Твердість, ум.од.	60	60	61	60	60	60	60	60	60	56
Еластичність, %	30	28	24	30	28	30	30	26	28	30

комплексу властивостей еластомерних композицій на основі нестереорегулярного за будовою ненасиченого карболанцюгового синтетичного каучуку марки СКМС–30 АРК за наявності 5–25 мас.ч. шаруватого алюмосилікату бентоніту кальцієвої форми. Показана позитивна дія бентоніту вітчизняного родовища на формування технологічних властивостей гумових сумішей та деяких фізико-механічних характеристик вулканізацій щодо відомих мінеральних наповнювачів каоліну та білої сажі БС-120. Перспективним напрямом є використання бентоніту кальцієвої форми в кількості до 15 мас.ч. з метою скорочення режимів виготовлення більш екологічно безпечніших гумових виробів.

Виходячи з позитивних результатів досліджень шаруватого алюмосилікату бентоніту як наповнювача модельних еластомерних композицій на основі бутадієнметилстирольного каучуку та враховуючи перспективність використання мінеральних наповнювачів у шинних гумах протекторного типу [4], в подальшому було вивчено вплив додатково введених 5 і 10 мас.ч. бентонітів кальцієвої та натрієвої форм на комплекс технологічних і фізико-механічних властивостей еластомерних композицій протекторного типу на основі комбінації каучуків загального призначення СКІ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15 (60:20:20) з 60 мас.ч. технічного вуглецю N339. Порівняння дії бентонітів здійснено щодо

рівномасових концентрацій відомого кремнекислотного наповнювача марки БС-120.

Встановлено (табл. 5), що додаткове введення 5 і 10 мас.ч. бентонітів в еластомерні композиції промислового типу не впливає негативно на рівень показників пластичності та когезійної міцності. При додатковому введенні такої ж концентрації білої сажі спостерігається певна тенденція до зниження рівня показника пластичності гумових сумішей з підвищенням вмісту аморфної кремнекислоти. Вірогідно, що цей факт позитивний для бентонітвмісних композицій, оскільки більш пластичні гумові суміші на стадії змішування характеризуються меншим теплоутворенням. З показником пластичності наповнених технічним вуглецем гумових сумішей за даними реометрії за температури 155 °С корелює параметр M_L (табл. 5). На відміну від впливу додатково введеної білої сажі БС-120 рівень показника M_L зменшується для бентонітвмісних композицій до 16 % щодо контрольної серійної еластомерної композиції. Майже на стільки ж зменшується і рівень показника відносного ступеня зшивання (ΔM) за наявності в гумових сумішах алюмосилікатів. Більш глибокі зміни властивостей гумових сумішей протекторного типу відбуваються за наявності модифікованого бентоніту натрієвої форми. Це може бути пов'язано з раніше зазначеним впливом його модифікації на руйнування

первинних агрегатів бентоніту натрієвої форми щодо вихідного бентоніту кальцієвої форми.

Позитивним фактом дії бентонітів в еластомерних композиціях промислового типу на кінетику сірчаної вулканізації в порівнянні з модельними гумовими сумішами з СКМС-30 АРК (і впливом кремнекислоти БС-120 на протекторні гумові суміші), є відсутність негативного впливу на скорочення індукційного періоду вулканізації за показниками t_s , подовження тривалості часу досягнення оптимуму вулканізації (t_{c90}), зменшення швидкості вулканізації R_v з їх введенням і підвищенням концентрації. З двох досліджених форм бентонітів більш активно до процесу сірчаної вулканізації була модифікована натрієва форма (табл. 5). Додаткове введення 10 мас.ч. бентоніту натрієвої форми (табл. 5, суміш А-7) підвищує швидкість вулканізації контрольної гумової суміші А-7 на чверть за умови подовження індукційного періоду та зменшення тривалості досягнення оптимуму вулканізації гумових сумішей протекторного типу.

Таку ж загальну закономірність впливу досліджених концентрацій бентонітів на параметри сірчаної вулканізації гумових сумішей протекторного типу зафіксовано і за температури 165 °С випробувань. Встановлено, що за кінетичними параметрами ізотермічного процесу вулканізації та температурними коефіцієнтами їх зміни при підвищенні температури вулканізації на 10 градусів гумові суміші з бентонітами мають кращі показники, ніж композиції з аморфною кремнекислотою БС-120.

В оптимумі вулканізації гум за нормальних умов випробувань показано (табл. 5), що додаткове введення 5 мас.ч. бентонітів не впливає на рівень показників умовного напруження вулканізатів за 100 (f_{100}) та 300 %-вого (f_{300}) подовження, коефіцієнт посилення,

твердість та еластичність. Для гум протекторного типу більш чутливими до цього фактора виявилися показники умовної міцності (f_p), відносного подовження (ϵ), опору роздиранню (B): з підвищенням вмісту алюмосилікатів бентонітового типу вони мають тенденцію до зменшення. Вищий рівень фізико-механічних показників притаманний гумама з бентонітами кальцієвої форми.

Дослідження гумових сумішей та гум протекторного типу за наявності і білої сажі БС-120, і бентоніту кальцієвої форми (композиції А-8, А-9, А-10, табл. 5) не показали істотних переваг за технологічними та фізико-механічними характеристиками щодо дії 5 мас.ч. бентоніту (композиція А-4, табл. 5).

Висновки.

Результатами досліджень впливу алюмосилікатів бентонітового типу в кількості від 5 до 25 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку на формування властивостей еластомерних композицій на основі аморфного бутадієн-метилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРК і композиції протекторного типу на основі каучуків загального призначення СКІ-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15 (60:20:20) показали позитивну дію бентонітів на технологічні та вулканізаційні характеристики гумових сумішей, окремі фізико-механічні характеристики вулканізатів щодо дії відомих мінеральних наповнювачів. З метою зниження собівартості та екологічності гумових сумішей шинного типу для виготовлення протекторів, покращення їхньої пластичності і зменшення теплоутворення при змішуванні, гармонізації рівня вулканізаційних параметрів зі збереженням пружньо-міцнісних та інших характеристик гум пропонується додаткове введення 5 мас.ч. бентоніту кальцієвої форми.

Література

1. Энциклопедия полимеров / Ред. Коллегия: В.А. Кабанов, М.С. Акутин, Н.Ф. Бакеев и др. – М.: Сов. энциклопедия, 1974. – 2 т. – 1032 с.
2. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. – Ярославль: Изд-во Александр Рутман, 2002. – 512 с.
3. Проїчева А.Г., Морозов Ю.Л., Резниченко С.В., Валиа А.С. // Каучук и резина. – 2007. – № 2. – С. 22-24, 42-43.
4. Пичугин А.М. // Каучук и резина. – 2008. – № 5. – С. 2-11.
5. Качкуркіна І.А., Овчаров В.І., Савченко М.О., Мишов О.П., Мельников Б.І. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 2. – С. 61-66.
6. Суха І.В. Розробка полімерних композитів з наповнювачами, модифікованими полімерними четвертинними амонієвими солями: Автореф. дис... канд. техн. наук. - ДВНЗ УДХТУ: Дніпропетровськ, 2003. – 20 с.
7. Соколова Л.О. Розробка еластомерних композицій адгезійного призначення з модифікованим нітрогеновмісними сполуками монтморилонітом: Автореф. дис... канд. техн. наук. - ДВНЗ УДХТУ: Дніпропетровськ, 2009. – 20 с.
8. Титорский И.А., Покидько Б.В. // Каучук и резина. – 2004. - № 5. – С. 23-29.
9. Титорский И.А., Покидько Б.В. // Каучук и резина. – 2004. - № 6. – С. 33-36.
10. Бурмістр М.В., Овчаров В.І., Сухий К.М., Соколова Л.О., Гомза Ю.П., Джагарова Є. // Полімер. журн. – 2007. – 29, № 1. – С. 16-23.
11. Овчаров В.І., Соколова Л.О., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Бусько Н.А. // Полімер. журн. – 2008. – 30, № 3. – С. 227-232.
12. Овчаров В.І., Соколова Л.О., Матяс О.П., Грищенко В.К., Баранцова А.В. // Вопр. химии и хим.

технологии. – 2010. – № 4. – С. 93-98.

13. Овчаров В.И., Бурмистр М.В., Смирнов А.Г., Тютин В.А., Вербас В.В., Науменко А.П. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. Научное издание. – М.: Изд. дом «САНТ-ТМ», 2001. – 400 с.

14. Овчаров В.І., Соколова Л.О., Охтіна О.В., Суха І.В. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – № 2. –

С. 135-138.

15. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учебное пособие. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

16. Подалинский А.В., Юрчук Т.Е., Холодницкая Г.В., Федоров Ю.Н. // Каучук и резина. – 1981. – № 9. – С. 23–26.

Надійшла до редакції 14 серпня 2014 р.

Особенности формирования свойств эластомерных композиций при наличии алюмосиликатов бентонитового типа

В.И. Овчаров¹, Л.А. Соколова¹, Е.В. Платохина¹, В.А. Свидерский²

¹Украинский государственный химико-технологический университет
8, пр. Гагарина, Днепропетровск, 49000, Украина

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»
37, пр-т Победы, Киев, 03056, Украина

Приведены результаты исследований по изучению влияния минеральных алюмосиликатов бентонитового типа кальциевой и натриевой форм в дозировках от 5 до 25 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука на формирование свойств эластомерных композиций на основе аморфного бутадиенметилстирольного каучука марки СКМС-30 АРК и композиций протекторного типа на основе комбинации каучуков общего назначения SKI-3 + СКД + СКМС-30 АРКМ-15 (60:20:20). Показано положительное действие бентонитов на формирование технологических свойств резиновых смесей и отдельных физико-механических характеристик вулканизатов по сравнению с известными минеральными наполнителями каолином и белой сажей БС-120.

Ключевые слова: эластомерная композиция, минеральный наполнитель, алюмосиликаты бентонитового типа, технологические, вулканизационная и физико-механические характеристики.

Aspect of the formation properties of elastomer compositions in the presence of aluminosilicates bentonite type

V.I. Ovcharov¹, L.A. Sokolova¹, E.V. Platokhina¹, V.A. Svidersky²

¹Ukrainian State Chemical -Technological University
8, ave. Gagarin, Dnipropetrovsk, 49000, Ukraine

²National Technical University of Ukraine “Kyiv Politechnic Institute”
37, Pobedy ave., Kyiv, 03056, Ukraine

Results of researches on studying of influence of mineral aluminosilicates bentonite type calcium and sodium forms at concentration of 5 to 25 phr on 100 phr of rubber influence on the formation of properties of elastomeric compositions on the basis of amorphous butadiene-methylstyrene rubber rank of SKMS-30 ARK and compositions of tyre-tread type on the basis of a combination of rubbers general purpose of SKI-3 + SKD + SKMS-30 ARKM-15 (60:20:20). Positive effect of bentonites is shown on the formation of the technological properties of rubber mixes and formation of individual physical-mechanical characteristics of vulcanizates in comparison with the known mineral fillers kaolin and carbon white BS-120.

Key words: elastomer compositions, mineral filler, aluminosilicates bentonite type, technological, vulcanizates, physical-mechanical characteristics.