

структуры эластомерных композиций находят отражение в физико-механических свойствах вулканизатов (табл. 1).

Установлено, что введение НДМП положительно влияет на адгезию эластомерных композиций к латунированному металлокорду (рис. 3). Это позволяет предположить наличие у данного соединения полифункциональных свойств, что указывает на целесообразность дальнейших исследований

Введение в резиновые смеси 4-гидроксиимино-3-метилпиразолона-5 приводит к замедлению скорости вулканизации и увеличению времени до начала деструкции вулканизатов (табл. 2). Это свидетельствует о том, что данные соединения способны блокировать развитие деструкционных процессов в результате взаимодействия с пероксидными радикалами каучука, т.е. проявлять функции стабилизаторов. Это подтверждается увеличением значений коэффициента старения резины.

Следует отметить, что введение 4-гидроксиимино-3-метилпиразолона-5 не оказывает существенного влияния на деформационно-прочностные свойства резин.

Полученные данные являются основанием для проведения расширенных лабораторных испытаний исследуемых соединений в составе резин производственного назначения.

Таким образом, показано, что гетероциклические нитрозосоединения могут выступать в качестве перспективных полифункциональных модификаторов эластомерных композиций.

#### Библиографический список

1. Жовнер Н.А., Чиркова Н.В., Хлебов Г.А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров: Учебн. пособие. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. – 276 с.
2. Кавун С.М., Федорова Т.В., Акинъшина Г.И. и др. // Высокомолекул. соед. Сер. А. 1973. Т. 15. С. 2378.
3. Гончаров Е.В., Субоч Г.А., Гончаров В.М. //Хим. хим. технол. 2005. Т. 48. № 8. С. 146.

Поступила в редакцию 30.11.2006.

## НОВЫЙ МИНЕРАЛЬНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ РЕЗИН ОБЩЕГО И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Курлянд С.К. \*, Быков Е.А. \*\*, Карлина И.А. \* (\*ФГУП НИИСК им. акад. С.В. Лебедева, Санкт-Петербург; \*\*ЗАО «Геоком», Калуга)

В настоящее время сложился довольно устойчивый ассортимент наполнителей для резин, однако поиск новых типов наполнителей, в том числе природных, продолжается [ 1 ]. Об этом свидетельствуют исследования в области нанодисперсных наполнителей [2–4], различных типов

кремнекислотных наполнителей и их модификаций [5], шунгита [6–8], волокнистых наполнителей типа хризотилового волокна [ 9 ].

Немаловажное значение в связи с ростом цен на сырье нефтяного происхождения имеет и стоимость применяемых наполнителей. В связи с этим особое внимание уделяется наполнителям природного происхождения, в частности, природному очищенному метасиликату кальция.

Нами проведены исследования нового наполнителя Миволл (производство ЗАО «Геоком»), представляющего собой белый игольчатый волластонитовый наполнитель, фракционированный в процессе производств.

Специфической особенностью Миволла, обусловленной технологией его получения, является высокая «длинноигольчатость» с характеристическим отношением длины к диаметру  $\geq 10$ .

В состав Миволла входят: СаО (45–48 %), SiO<sub>2</sub> (50–53 %), FeO<sub>3</sub> (0,05–0,2 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1–0,3 %), MgO (0,4–1 %), водорастворимые вещества (<0,3 %).

Физические свойства Миволла приведены ниже:

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2900
Твердость	4,5–5,0
pH	9,5–10,5
Коэффициент преломления	1,64
Потеря массы при прокаливании, %	< 1,2

Хорошо известно применение Миволла в лакокрасочной и строительной промышленности, в производстве фарфоро-фаянсовой керамики, в металлургии, в производстве фрикционных, латексных и пластмассовых изделий [ 10 ].

Публикации относительно применения Миволла в отечественной резинотехнической промышленности практически отсутствуют [ 11 ].

Целью настоящей работы была широкая экспериментальная проверка возможности применения Миволла в рецептуре каучуков общего и специального назначения.

Для всех изученных каучуков были выбраны стандартные ненаполненные резиновые смеси; содержание Миволла менялось в достаточно широких пределах. Основные исследования выполнены на марке Миволла МВ-05-97 с наиболее вероятным диаметром частиц ~2 мкм.

Для сопоставления Миволла с традиционными наполнителями были взяты волластонит марок FW-200 и FW-325\* (Финляндия), каолин и технический углерод марки К354. Полученные данные сравнивали также с результатами, полученными ранее на близких по химической природе наполнителях [ 12 ].

Наиболее подробно влияние Миволла на реологические свойства резиновых смесей и механические свойства вулканизатов изучено на примере *цис*-1,4-полиизопрена.

Установлено, что в области содержания Миволла даже до 100 мас.ч. вязкость по Муни не изме-

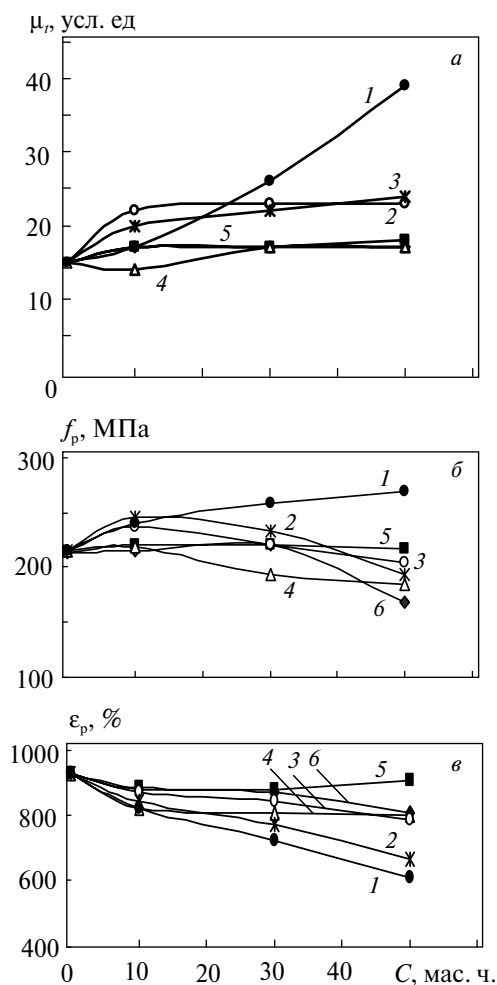


Рис. 1. Зависимость (а) вязкости по Муни резиновых смесей на основе SKI-3, (б) прочности и (в) относительного удлинения при разрыве вулканизатов на основе SKI-3 от содержания Миволла и типа наполнителя:

1 – ТУ K354; 2 – каолин; 3 – FW-325; 4 – FW-200; 5 – MB-10-97; 6 – MB-05-97.

няется и соответствует вязкости ненаполненной смеси. В этом Миволл существенно отличается от всех известных наполнителей [12]. Даже каолин при содержании 50 мас.ч. увеличивает вязкость по Муни резиновой смеси более, чем в 1,5 раза (рис. 1). Единственный наполнитель, который приближается к Миволлу по этому показателю, – это финский наполнитель марки FW-200.

Исследование физико-механических свойств резин на основе SKI-3 с Миволлом показало, что при содержании Миволла вплоть до 50 мас.ч. прочность практически не меняется. При большем его содержании прочность начинает снижаться; при этом только при содержании 200 мас.ч. прочность достигает половинного значения от прочности ненаполненного вулканизата.

Относительное удлинение монотонно уменьшается (при содержании Миволла 300 мас.ч. снижается на 30 %). Аналогично ведут себя резины с FW-200 и FW-325. Характерно, что такое же

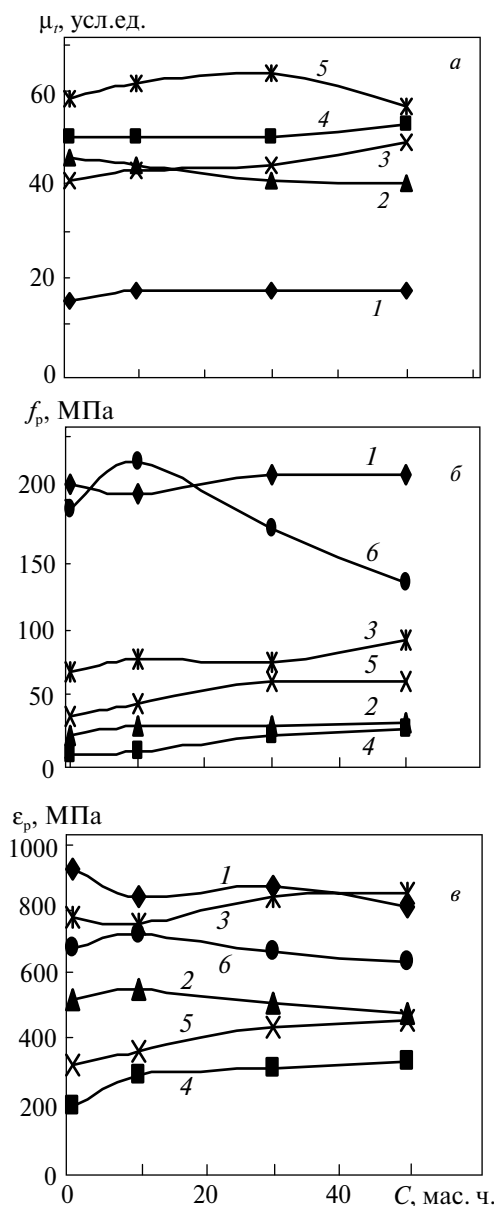


Рис. 2. Зависимость (а) вязкости по Муни резиновых смесей, (б) прочности и (в) относительного удлинения при разрыве от содержания Миволла для вулканизатов разных каучуков:

1 – SKI-3; 2 – SKC-30; 3 – SKN-26; 4 – SKD; 5 – SKPO; 6 – ЭХГ-СТ.

уменьшение относительного удлинения для каолина происходит при его содержании 50 мас.ч., а для ТУ – при 30 мас.ч. (см. рис. 1, в).

Как было показано ранее [12] для *цис*-1,4-полиизопрена – каучука, обладающего высокой способностью к ориентационному упрочнению, введение всех типов наполнителей в изученных для Миволла концентрациях приводит к повышению вязкости резиновых смесей. В меньшей степени это касается резиновых смесей с мелом, но механические свойства при этом значительно ниже, чем полученные в опытах с Миволлом.

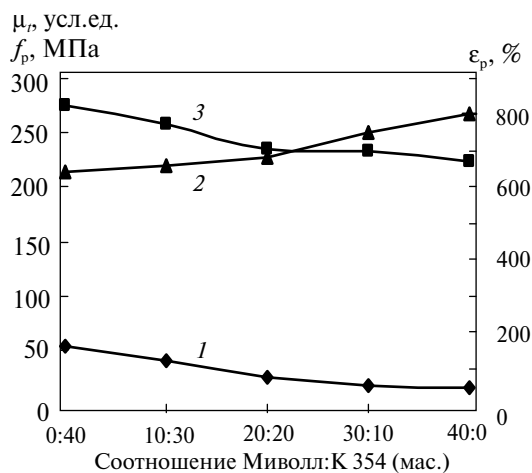


Рис. 3. Зависимость вязкости по Муни наполненной техуглеродом К354 резиновой смеси на основе СКИ-3 (1), относительного удлинения при разрыве (2) и прочности (3) вулканизатов от соотношения Миволла и техуглерода К354.

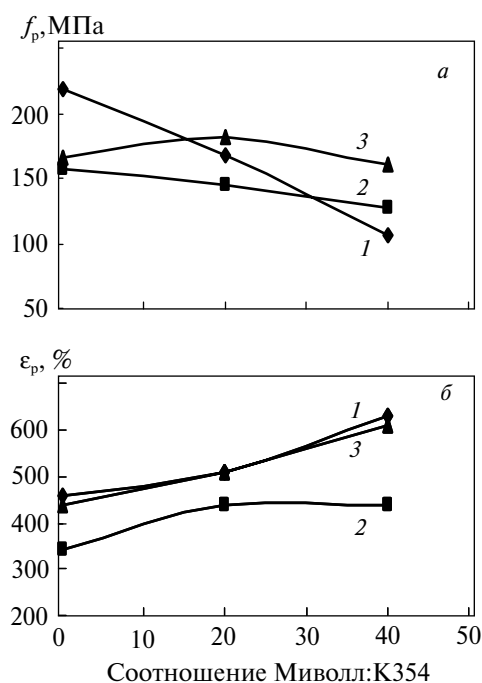


Рис. 4. Зависимость (а) прочности и (б) относительного удлинения при разрыве наполненных техуглеродом К354 вулканизатов СКН-26 (1), СКПО (2) и ЭХГ-СТ (3) от соотношения Миволла и техуглерода К354.

Относительное удлинение для резин с малоактивным наполнителем растет, а с активными (типа технического углерода) уменьшается, причем в случае техуглерода П701 удлинение снижается на 30 % при содержании техуглерода 55 мас.ч. [12].

По влиянию на вязкостные свойства резиновых смесей Миволл относится к слабоусиливающим наполнителям, а по влиянию на деформационно-прочностные свойства его, по крайней мере в отношении *цис*-1,4-полиизопрена, следует отнести к усиливающим наполнителям. Действительно,

как было показано в опытах по ориентационной кристаллизации, Миволл аналогично техуглероду уменьшает критическое значение относительного удлинения, при котором наблюдается ориентационная кристаллизация. Одновременно сама температура плавления ориентированной кристаллической фазы существенно повышается\*.

Исходя из отмеченных особенностей поведения Миволла в отношении изопренового каучука, представляло интерес рассмотреть влияние Миволла на реологические и механические свойства резиновых смесей и вулканизатов других каучуков.

На рис. 2 представлено влияние Миволла на вязкость по Муни резиновых смесей на основе полибутадиена, бутадиен-стирольного, нитрильного, пропиленоксидного и эпихлоргидринового каучуков. Из рис. 2, а видно, что основные закономерности влияния Миволла на вязкость по Муни подтверждаются и на указанных каучуках. В пределах наполнения до 50 мас.ч. вязкость по Муни резиновых смесей на основе полибутадиена, бутадиен-стирольного и пропиленоксидного каучуков практически не отличается от вязкости по Муни для ненаполненных смесей или даже несколько уменьшается.

Влияние Миволла на прочностные свойства резин показано на рис. 2, б. Видно, что в случае полибутадиена прочность остается на уровне ненаполненного вулканизата, для вулканизатов бутадиен-стирольного, нитрильного и пропилен-оксидного каучуков даже несколько возрастает, а для эпихлоргидринового проходит через максимум при концентрации 10 мас.ч.

Относительное удлинение для вулканизатов всех изученных каучуков изменяется мало, при этом имеется некоторая тенденция к росту этого показателя (см. рис. 2, в).

Из представленных данных видно, что основной особенностью поведения Миволла в резиновых смесях является облегчение течения и, соответственно, ориентации молекулярных цепей, что позволяет регулировать пластоэластические свойства резиновых смесей и механические свойства вулканизатов.

Представляло интерес рассмотреть влияние Миволла на реологические и физико-механические свойства наполненных техуглеродом композиций путем последовательного замещения техуглерода Миволлом при сохранении постоянного суммарного количества наполнителя. Как и ранее, применялась марка Миволла МВ-05-97.

Так, для резиновой смеси на основе СКИ-3 при суммарном содержании наполнителя ~40 мас.ч. при постепенном замещении техуглерода К354 на Миволл снижаются вязкость по Муни (от 53 до

\* Исследование выполнено ст.н.с. к.т.н. Г.П. Петровой во ФГУП НИИСК им. акад. С.В. Лебедева.

15 усл.ед.) и прочность вулканизатов (от 27,5 до 22,4 МПа), а относительное удлинение возрастает (от 640 до 800 %) (рис. 3).

Нами установлено, что при постепенном замещении техуглерода Миволлом для полибутадиена вязкость по Муни снижается от 150 до 50 усл.ед., для СКПО — от 100 до 60 усл.ед. При этом прочностные свойства при замещении техуглерода на 20 мас.ч. Миволла практически не изменяются, а для эпихлоргидриновых резин наблюдается даже рост прочности по сравнению с вулканизатами, наполненными техуглеродом (явление синергизма) (рис. 4). Такой результат может быть объяснен облегчением формирования цепочечных структур техуглерода в присутствии волокнистого наполнителя Миволла.

Относительное удлинение во всех исследованных случаях замещения техуглерода на Миволл возрастает (см. рис. 4,б), кроме СКПО, для которого этот показатель проходит через максимум.

Следует отметить, что все полученные на разных каучуках закономерности наблюдаются и на других марках Миволла, имеющих то же самое характеристическое отношение, но несколько другие размеры частиц.

Таким образом, показано, что Миволл является уникальным минеральным наполнителем, способным к совмещению с каучуками разной природы в больших концентрациях, придавая резиновым смесям, в том числе и наполненным техуглеродом, улучшенные технологические свойства (уменьшение вязкости по Муни) при сохранении или даже увеличении деформационно-прочностных свойств.

#### Библиографический список

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Каца Г.С., Милевски Д.В.: Пер.с англ. М.: Химия, 1981. — 736 с.
2. *Возняковский А.П.* //Сб.докл. XII Межд. научно-практ. конф. «Резиновая промышленность, сырье, материалы, технологии» (Москва, 2006). С. 60.
3. *Гончаров В.М., Еришов Д.В.* // Там же. С. 65.
4. *Шашок Ж.С., Побединская Н.П., Прокочук Н.Р. и др.* //Там же. С. 68.
5. *Танцова Н.Б., Кострыкина Г.И., Федорова Е.Г. и др.* // Там же. С. 71.
6. *Небратенко М.Ю., Ионов В.Ю., Пащенко К.П. и др.* // Там же. С. 75.
7. *Толстова О.Н., Коссо Р.А., Пичугин А.М.* //Там же. С. 77.
8. *Коссо Р.А., Толстова О.Н., Шумаков Л.А.* // Каучук и резина. 2004. № 5. С.12.
9. *Маскалюняйте О.Е., Сухинин Н.С., Морозов Ю.Л. и др.* // Сб. докл. XII Межд. научно-практ. конф. «Резиновая промышленность, сырье, материалы, технологии» (Москва, 2006). С. 78.
10. Энциклопедия неорганических материалов. Т. 1. Киев: Гл. ред. укр. сов. энциклопедии, 1977. С. 200.
11. *Ибадуллаев А.* Разработка научных основ технологии производства эластомерных композиционных

материалов с использованием местных и вторичных ресурсов: Дис. ... д-ра техн. наук. Ташкент: ТГУ, 2005. — 421 с.

12. Усиление эластомеров /Под ред. Дж.Крауса: Пер.с англ. М.: Химия, 1968. — 483 с.

Поступила в редакцию 13.11.2006.

### ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИСПРАКТОЛА I — ДИСПЕРГАТОРА И АКТИВАТОРА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА

*Пучков А.Ф., Каблов В.Ф., Талби Е.В., Туренко С.В. (Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета, г.Волжский)*

Известно несколько способов решения проблемы энергосбережения при вулканизации РТИ и шин. Это, прежде всего, использование вулканизационного оборудования, обеспечивающего равномерный прогрев изделия с минимальными потерями тепла в окружающую среду. В качестве примеров можно привести зонный обогрев и разогрев в электромагнитном поле [1, 2].

В настоящей работе рассмотрена возможность сокращения цикла вулканизации путем изменения рецептуры резиновых смесей. При этом анализируются результаты производственного применения диспергатора и активатора — диспрактола I [3], влияющего как на кинетику вулканизации, так и на свойства резиновых смесей и вулканизатов.

Диспрактол I представляет собой комплексную соль цинка, полученную в эвтектическом расплаве веществ. Вещества, взятые для получения соли, выполняют функции диспергатора, активатора и ускорителя вулканизации. Однако комплексная соль этих веществ обеспечивает меньшую энергию активации вулканизации каучука, чем ингредиенты серийной резиновой смеси, введенные в матрицу каучука обычным приемом.

Более выраженное активирующее влияние диспрактола I на процесс структурирования протекторной резиновой смеси на основе комбинации изопренового, бутадиенового и бутадиенстирольного каучуков проявляется в повышении условного напряжения при заданном удлинении, скорости вулканизации и максимального крутящего момента (табл. 1).

Резиновые смеси (см. табл. 1) готовили в лабораторном резиносмесителе фирмы «Френсис Шоу и К° (общее время смешения 7 мин, загрузка 2,4 л). Приготовление смеси осуществляли в две стадии с введением диспрактола I на второй стадии вместе с вулканизирующей группой. Вулканизацию резиновых смесей проводили в прессе с