

Е. С. Ильичева, Е. М. Готлиб, А. И. Тухватуллин

ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЛЛАСТОНИТА В КАЧЕСТВЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО АКТИВАТОРА ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ РЕЗИН

Ключевые слова: волластонит, цинковые белила, резины.

Изучено влияние замены цинковых белил на волластонит, а также дополнительного введения последнего на вулканметрические, физико-механические свойства и теплостойкость стандартных резин на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15. Установлено, что дополнительное введение волластонита приводит к увеличению прочностных и улучшению вулканметрических характеристик резин. Показано, что при замене 60 % цинковых белил на волластонит основные физико-механические свойства остаются на уровне контрольного образца. Выявлено увеличение стойкости к тепловому старению при введении волластонита в рецептуру резин.

Keywords: wollastonite, zinc oxide, rubber mixtures.

The effect of replacement of zinc oxide on wollastonite and additional introduction of the wollastonite on vulcanizing, physical and mechanical properties and heat resistance in the standard mixtures based on SKMS-30 ARKM-15 rubber was investigated. It was established, that the addition filling by wollastonite increases physical and mechanical and vulcanization characteristics of the rubber. It was shown, that the replacement of 60% zinc oxide by, wollastonite retains basic physical and mechanical properties at the level of the control sample. It was established, that the filling by wollastonite increases heat resistance of the rubber.

Введение

Известно, что оксид цинка является наиболее эффективным инициатором процесса серной вулканизации резин. В настоящее время растет число работ, посвященных уменьшению содержания оксида цинка в резинах, ввиду его высокой стоимости и токсичности, а создание безцинковых вулканизационных систем серной вулканизации резин является перспективным [1]. Исследования [2, 3, 4] показали, что степень ускорения процесса вулканизации изменяется в зависимости от конкретного используемого иона металла в составе оксида. Эффективность действия оксидов металлов будет зависеть от следующих факторов: кислотность иона металла, и как следствие возможность образования прочных координационных комплексов с ускорителями вулканизации, pH среды – щелочная среда способствует возрастанию скорости вулканизации и кристаллическая структура оксида металла. При замене оксида цинка на другие оксиды металлов в рецептуре резин, необходимо учитывать также тот факт, что оксид цинка обладает высокой теплопроводностью и тем самым обеспечивает повышение теплостойкости вулканизаторов.

В связи с этим в качестве ингредиента, способного частично или полностью заменить оксид цинка в рецептуре резин особый интерес представляет волластонит – природный метасиликат кальция, имеющий игольчатую структуру кристаллов. Наличие в составе волластонита 45–47 %мас. СаО обуславливает возможность его действия в качестве дополнительного активатора процесса серной вулканизации. Кристаллическая структура волластонита представляет собой чередующиеся тройные четырехгранники кварца, соединенные через кальций, образуя при этом восьмигранники.

Стоит отметить, что волластонит более экологичный активатор вулканизации – он имеет 4 класс опасности и ПДК 6 мг/м³, в отличие от оксида цинка с соответствующими санитарно-гигиеническими показателями – 2 класс опасности и ПДК 0,5 мг/м³.

Актуальность замены цинковых белил на волластонит, обусловлена не только почти в 3 раза более низкой стоимостью волластонита, но и сложным технологическим процессом производства цинковых белил (оксида цинка), заключающемся в расплавлении металлического цинка и окислением, образующих паров кислородом воздуха.

Экспериментальная часть

Синтетический каучук бутадиен-метилстирольный СКМС-30 АРКМ-15. ГОСТ 11138-78.

Волластонит (Миволл 10-97) - метасиликат кальция (CaSiO₃). ТУ 577-006-40705684-2003.

Оксид цинка (ZnO). Марка БЦОМ. ГОСТ 202-84.

Стеариновая кислота (C₁₇H₃₅COOH). ГОСТ 6484-96.

Технический углерод (П-324). ГОСТ 7885-86.

Сульфенамид Ц. ТУ 113-00-05761637-02-95

Сера (S). ГОСТ 127.4-93.

Приготовление резиновой смеси осуществляли в смесительной приставке пластикордера «Brabender» согласно рецептуре [5] (табл. 1). Резиновую смесь дважды пропустили через вальцы: после окончания первой стадии и полной готовности. Перед проведением вулканизации сырую резиновую смесь выдержали в течение суток при комнатной температуре. Полученные резины выдерживали еще в течение суток перед проведением последующих испытаний.

Вулканметрический анализ получаемых резиновых смесей проводили на реометре «Monsanto 1500» согласно методике приведенной в работе [6]. Определение прочностных свойств резин при растяжении проводили в соответствии с ГОСТом 270-75 на разрывной машине РМИ-250. Относительное удлинение при растяжении определялось по ГОСТ 270-81 на разрывной машине РМИ-250. Определение эластичности по отскоку проводили в соответствии с ГОС-

Том 27110-86. Определение твердости проводили на твердомере ТН-200 в соответствии с ГОСТом 264-75. Зависимости модуля резин от времени воздействия нагрузки определялись по методике, описанной в методических указаниях [7].

Результаты и их обсуждение

Анализ реометрических характеристик показал, что введение волластонита в количестве 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука приводит к увеличению скорости вулканизации на 40%. При этом несколько растет время начала вулканизации и уменьшается оптимальное время вулканизации (табл. 2). Стоит отметить, увеличение условного напряжения при 100% удлинении, прочности и относительного удлинения при разрыве резин. Т.е. при совместном введении в равном количестве оксида цинка и волластонита наблюдается синергетический эффект улучшения свойств резин.

Частичная замена цинковых белил на волластонит незначительно увеличивает оптимальное и время начала вулканизации, при сохранении скорости вулканизации на уровне контрольного образца. Это может быть связано с частичной адсорбцией ускорителя вулканизации и самого вулканизирующего агента поверхностью волластонита [2]. При этом относительное удлинение возрастает, условная прочность и эластичность по отскоку остаются на уровне контрольного образца, в то время как твердость незначительно снижается.

Таблица 1- Содержание и режим смешения ингредиентов резиновой смеси на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15 с волластонитом

Ингредиент	Содержание ингредиентов резиновой смеси, мас. ч. на 100 мас.ч. каучука			
	Соотношение ZnO/волластонит			
	5/0	2/3	0/5	5/5
	1 стадия 60 об/мин (T= 70 °C)			
СКМС-30 АРКМ-15	100	100	100	100
Оксид цинка	5	2	0	5
Стеариновая кислота	2	2	2	2
Волластонит	-	3	5	5
Тех. углерод (П324)	60	60	60	60
Ингредиент	2 стадия 30 об/мин. (T= 70 °C)			
	Маточная смесь			
	1,4	1,4	1,4	1,4
	2	2	2	2

*Вулканизацию осуществляли в течение 20 минут при T=143 °C

Полная замена цинковых белил на волластонит, с точки зрения реометрических параметров не рациональна, т.к. она приводит к значительному росту оптимального времени вулканизации и уменьшению скорости формирования вулканизационной сетки (табл. 2).

Модуль упругости резин, как следует из результатов, представленных на рисунке 1, значительно снижается при полной замене цинковых белил на

волластонит. Это свидетельствует об уменьшении густоты вулканизационной сетки резин и подтверждает не эффективность использования волластонита для полной замены оксида цинка. В тоже время, частичная замена цинковых белил волластонитом практически не влияет на значения модуля упругости в широком интервале времен нагрузки (рис. 1).

Таблица 2 - Вулкаметрические характеристики резиновых смесей и физико-механические характеристики вулканизатов до и после теплового старения

Свойства	Соотношение ZnO/ волластонит, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука			
	5/0	2/3	0/5	5/5
Оптимальное время вулканизации, t_{90} , мин	17,75	19,13	19,50	15,25
Время начала вулканизации, t_s , мин	5,75	7,05	3,75	6,75
Скорость вулканизации, R_v , мин ⁻¹	8,33	8,28	6,35	11,77
Относительное удлинение при разрыве, %	225	265	325	255
Условное напряжение при заданном удлинении, МПа				
100%	5,9	5,2	3,5	7,4
200 %	16,5	13,4	9,0	16,7
Условная прочность при разрыве, МПа	18,2	18,6	17,7	19,1
Относительное остаточное удлинение, %	8	12	20	12
Эластичность по отскоку, %	25	26	26	26
Твердость по Шору А, усл. ед.	75	71	66	74
Изменение показателей после теплового старения, % (100 °C, 72 часа)				
Условной прочности при разрыве	-27	-22	-24	-22
Относительного удлинения при разрыве	-59	-40	-47	-40

Стоит отметить, что при введении волластонита в резины стойкость к тепловому старению по показателям условная прочность и относительное удлинение при разрыве возрастает (табл. 2). Это может быть связано, как с возможностью волластонита акцептировать свободные радикалы, образующиеся в процессе термоокислительной деструкции, так и со способностью волластонита создавать цепочечные структуры, образуя при этом термостойкий барьер.

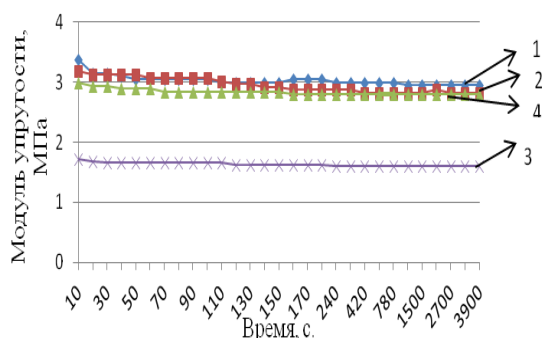


Рис. 1 - Зависимость модуля упругости от времени воздействия нагрузки. Соотношение ZnO/ волластонит (мас.ч. на 100 мас.ч. каучука): 1 - 5/0; 2 - 2/3; 3- 0/5; 4- 5/5

Поскольку не удастся полностью заменить оксид цинка на волластонит, потребуется введение дополнительного бункера. Расчет себестоимости 1кг резиновой смеси (при условии частичной замены 60% оксида цинка на волластонит) проводили путем учета, как переменных затрат, состоящих из затрат на сырье, заработную плату, страховых взносов и электроэнергии, так и постоянных, состоящих в данном случае только из амортизации дополнительного бункера. Анализ показал, что экономия со 100 тонн резиновой смеси при условии замены 60% мас. цинковых белил на волластонит составит 111476 руб.

Таблица 3- Полная себестоимость на единицу продукции

Соотношение цинковые белила/ волластонит, % мас.	Переменные издержки на 1кг резиновой смеси	Постоянные издержки на 1кг резиновой смеси	Полная себестоимость 1кг резиновой смеси
40/60	1,68339 руб.	0,06429 руб. = 6428,57 руб. / 100 000 кг.	1,74768 руб.
100/-	2,86244 руб.	-	2,86244 руб.

Выводы

Проведена частичная и полная замена оксида цинка марки БЦОМ на волластонит марки Миволл 10-97 в рецептуре стандартной резиновой смеси на

основе бутадиен метилстирольного каучука СКМС-30 АРКМ-15. Также волластонит вводился дополнительно в количестве 5 мас.ч. на 100 мас.ч каучука.

Показано, что дополнительное введение волластонита приводит к увеличению скорости вулканизации на 40%, при этом относительное удлинение увеличивается на 10-15%, условное напряжение при 100% удлинении на 25%, при сохранении условной прочности, эластичности по отскоку и твердости на уровне контрольного образца.

Обнаружено, что при замене 60% мас. цинковых белил на волластонит относительное удлинение увеличивается в среднем на 20%, условная прочность, эластичность по отскоку остаются на уровне контрольного образца, твердость снижается на 5%.

Выявлено, что экономия со 100 тонн резиновой смеси при условии замены 60% мас. цинковых белил на волластонит составит 111476 руб.

Литература

- [1] Mark, J.E. Science and Technology of Rubber / J.E. Mark // Akademic Press, 1994. – 152 p.
- [2] Ильичева, Е.С. Волластонит как эффективный наполнитель резин / Е.С. Ильичева, Е.М. Готлиб, Д.М. Пашин, Т.В. Буданова // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2013. – № 2. – С. 49-53.
- [3] Ильичева, Е.С. Гидрофобизация поверхности волластонита и изучение его влияния на эксплуатационные свойства резин на основе СКИ-3 // Е.С. Ильичева, Е.М. Готлиб, Е.Н. Черезова, Д.М. Сухорукова // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2012. – № 20. – С. 137-140.
- [4] Ильичева, Е.С. Влияние способа введения модифицированного волластонита на структуру резин на основе СКИ-3 / Е. С. Ильичева, Е. М. Готлиб, О. Л. Фиговский, А. А. Мокеев, С. В. Наумов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 15. – С. 141-146.
- [5] Захарченко, П.И. Справочник резинщика. Материалы резинового производства / П.И. Захарченко, Ф.И. Яшунской, В.Ф. Евстратова, П.Н. Орловского. – М.: Химия, 1971. – 608 с.
- [6] Охотина, Н. А. Основные методы физико-механических испытаний эластомеров / Н.А. Охотина, А. Д. Хусаинов, Л. Ю. Закирова. – Казань : Казан. хим. технол. ин-т, 2006. – 156 с.
- [7] Аверко-Антонович, Ю.О. Лабораторный практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений / Ю.О. Аверко-Антонович и др. – Казань : Казан. хим. технол. ин-т, 2001. – 60 с.