

Т.Е. Суханова¹, А.В. Плешков^{1,2}, Е.Н. Ригер¹, Е.А. Большунова¹, А.К. Булкина¹
1ФГБУ «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», Санкт-Петербург, Россия, tat_sukhanova@bk.ru
2Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Триботехнические и эксплуатационные характеристики резин на основе бутадиен-стирольных каучуков, наполненных корундовыми микросферами

Аннотация

В работе получены и исследованы модифицированные резины на основе бутадиен-стирольных каучуков двух марок СКС-30 АРКМ-15 и СКС-30 АРКНП, наполненные полыми корундовыми микросферами. Установлено, что введение микросфер марки НСМ-40 приводит к улучшению основных эксплуатационных характеристик и триботехнических свойств модифицированных резин, при этом маслостойкость и морозостойкие свойства остаются на исходном уровне. Установлено, что оптимальное содержание микросфер НСМ-40 в резинах составляет от 0.5 до 1.5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Ключевые слова: морозостойкие бутадиен-стирольные каучуки, корундовые микросферы, эксплуатационные и триботехнические свойства, маслостойкость.

Введение

Морозостойкие резины на основе бутадиен-стирольных каучуков (БСК) общего назначения широко используются в различных областях техники и промышленности, главным образом, в космонавтике, судостроительной, авиационной и автомобильной промышленности, особенно при производстве шин. Из них также изготавливают различные изделия - уплотнители, конвейерные ленты, шланги, подошвы для обуви, прокладки и т.д., предназначенные для эксплуатации в условиях Арктики и Крайнего Севера [1].

Известно, что базовый каучук протекторной резины должен иметь сравнительно низкую температуру стеклования [2], что необходимо для хорошего сцепления с заснеженной или обледенелой дорогой (очень важно для управляемости автомобиля). В этом отношении хорошим материалом являются некристаллизующиеся морозостойкие бутадиен-стирольные каучуки общего назначения, резины на основе которых, работоспособны при температурах от - 50°C до - 70°C [1]. Однако, некоторые марки БСК становятся жесткими при охлаждении, что затрудняет их использование при пониженных температурах.

Сохранение мягкости, упругости, гибкости и износостойкости можно осуществить путем химической или структурной модификации резин на основе БСК, например, путем введения функционально-активных добавок или специальных наполнителей в состав резины [3].

В последние годы были проведены работы по получению и применению новых эффективных нано- и микрогетерогенных технологических добавок в

эластомеры и резинотехнические изделия (РТИ). Эти добавки, как правило, вводили в РТИ в дополнение или взамен технического углерода (ТУ). Полученные результаты показали, что перспективной добавкой являются полые микросферы оксида алюминия (корундовые микросферы) различных размеров, позволяющие снизить плотность и теплопроводность полимерного материала (за счет пустотности) и повысить его износостойкость и сопротивление раздиру [4-7]. Они практически не оказывают влияния на показатели вязкости и реологические свойства эластомеров по сравнению с другими дисперсными наполнителями. ООО «Кит-Строй СПб» (г. Санкт-Петербург) выпускает микросферы марок НМС-нано, НМС-S, НМС-L, НМС-40, НМС-70, НМС-100, НМС-140, НМС-180 с размерами от нескольких нанометров до 180 мкм.

В предыдущей работе [8] мы исследовали влияние введения полых корундовых микросфер марки НМС-40 на физико-механические, трибологические свойства, морозо- и маслостойкость модифицированных резин на основе уникального морозостойкого пропиленоксидного каучука (СКПО) - кислородсодержащего каучука, обладающего малой склонностью к кристаллизации, и имеющего низкую температуру стеклования $T_g = -74^\circ\text{C}$ [1].

Целью данного исследования было получение наполненных резиновых смесей на основе БСК двух марок, различающихся составом и некоторыми характеристиками, в частности, вязкостью по Муни, и исследование влияния введения алюмосиликатных микросфер НМС-40 на комплекс эксплуатационных и триботехнических свойств, а также маслостойкость полученных модифицированных смесей при невысоких степенях наполнения (0,5-4 мас. ч. наполнителя на 100 мас. ч. каучука).

БСК относятся к каучукам общего назначения, выпускаются в широком ассортименте и большом объеме, что объясняется относительной доступностью исходных мономеров (бутадиена и стирола), высокой однородностью свойств и хорошим качеством получаемого материала, а также хорошо разработанной технологией производства. Они завоевали свое место на рынке из-за низкой цены по сравнению с эластомерами специального назначения и больших объемов производства.

Материалы и методы

Для получения резиновых смесей использовали неполярные некристаллизующиеся бутадиен-стирольные каучуки двух марок: СКС-30 АРКМ-15 марки В - маслonaполненный каучук (14,0-17,0 мас.% масла, ТУ 38.403121-98) и СКС-30 АРКПН - сополимер стирола (23,5 %) и бутадиена (76,5%), полученный с использованием эмульгатора мыл смоляных/жирных кислот, с высокой вязкостью по Муни (61,8 MML) (ТУ 38.40384-99, изм. № 3), производства ОАО «Воронежсинтезкаучук». Оба каучука были получены эмульсионным способом.

В качестве наполнителя, способного улучшить трибологические характеристики резин на основе этих каучуков, использовали полые корундовые микросферы (Hollow Corundum Microspheres НМС-40, ООО «Кит-Строй СПб», Россия) со средним диаметром 40 мкм [9]. Содержание микросфер в резиновых смесях изменяли в узком интервале – наполнение составляло 0, 0,25, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0 и 4,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Резиновые смеси готовили по стандартной рецептуре [10] в резиносмесителе, вулканизацию проводили в гидравлическом паровом прессе в соответствии с ГОСТ

Р 54547-2011. Для полученных смесей определяли вулканизационные характеристики на безроторном реометре MDR-2000 фирмы «AlphaTechnologies» по ГОСТ Р 54547-2011. Резиновые смеси готовили по стандартным рецептурам в резиносмесителе в соответствии с ГОСТ 11138-2019 и ГОСТ 23492-2019.

Морфологические исследования проводили на оптическом микроскопе Leica DM-2500 в режиме «живое видео» в диапазоне длин волн 200–1200 нм. Физико-механические испытания проводили на разрывной машине (скорость = 500 мм/мин, температура $23 \pm 2^\circ\text{C}$) на пластинах толщиной 2 мм при температуре 23°C по ГОСТ 270-75. Твердость по Шору А определяли при температуре 23°C согласно ГОСТ 263-75. Остаточную деформацию после сжатия (ОДС) на 20% определяли на цилиндрах, подвергнутых термостатированию при 150°C в течение 24 часов определяли согласно ГОСТ Р ИСО 815-1—2017. После термостатирования образцы выдерживали при комнатной температуре в течение двух часов и измеряли высоту с помощью толщиномера. Эластичность по отскоку определяли на серии шайб размерами 15 мм х 6 мм, полученных из соответствующих резиновых смесей с различным содержанием микросфер. Испытания проводились при температуре 23 и 100°C в соответствии с ГОСТ 27110-86. Испытания на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред в ненапряженном состоянии (маслостойкость) проводили в индустриальном гидравлическом масле АМГ-10. Образцы выдерживали 72 ч при 23°C в соответствии с ГОСТ 9.030-74 (метод А). Оценивали изменение массы образцов после набухания. Плотность резин определяли гидростатическим методом по ГОСТ 267-73. Трибологические испытания проводили в соответствии с ГОСТ 27492-87 [11].

Результаты и обсуждение

На рисунке 1(а,б) приведены СЭМ микрофотографии отдельной корундовой микросферы марки НСМ-100 (а), и нескольких микросфер марки НСМ-70, подвергнутых разрушению (б). Хорошо видно, что сферы имеют неоднородную шероховатую поверхность с развитым рельефом с высоко кристаллической дендритной морфологией, как на внешней поверхности, так и внутри микросфер (см. отколовшийся фрагмент микросферы на рис. 1б).

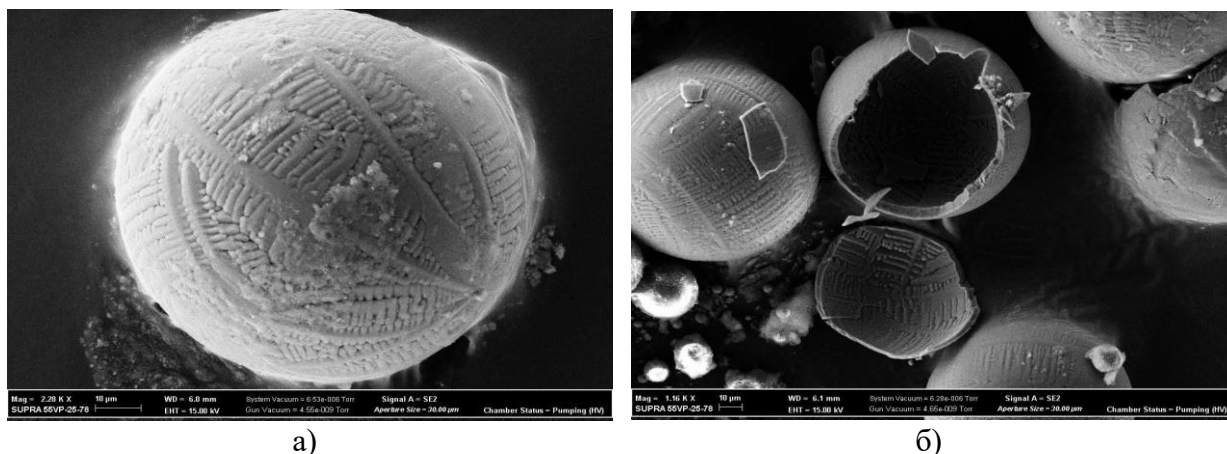


Рисунок 1 – СЭМ микрофотографии корундовых микросфер НСМ-100, (а); микросферы НСМ-70 (б); масштаб: 10 мкм [9].

Размеры микросфер на микрофотографии находятся в диапазоне 75-100 мкм, а толщина стенок изменяется от 2 мкм до 5 мкм, что обеспечивает требуемую

прочность материала, минимизирующую разрушение микросфер при приготовлении смесей и вулканизации.

Определение размеров микросфер марки НСМ-40, использованных в нашей работе, показало, что диаметр микросфер изменяется в диапазоне от 7 до 42 мкм, а толщина стенок изменяется от 2 мкм до 7 мкм.

Измерения макроскопической плотности модифицированных резиновых смесей показали монотонное уменьшение значений плотности, измеренной в воде, образцов модифицированных резин на основе СКС-30 АРКМ-15 (Рис. 2а), что совпадает с результатами, полученными другими авторами [12]. Напротив, значения плотности модифицированных резин на основе СКС-30 АРКПН, также измеренные в воде, монотонно возрастают от 1.132 г/см³ до 1.137 г/см³ при 2.0 мас. ч. микросфер. То есть, введение микросфер в два разных типа БСК оказывает противоположное воздействие на значения макроскопической плотности наполненных резин. Следует отметить, что в случае модификации резин на основе каучука СКПО [8], мы также наблюдали монотонное увеличение плотности, что объясняли частичным структурированием полимерной матрицы вблизи поверхности микросфер.

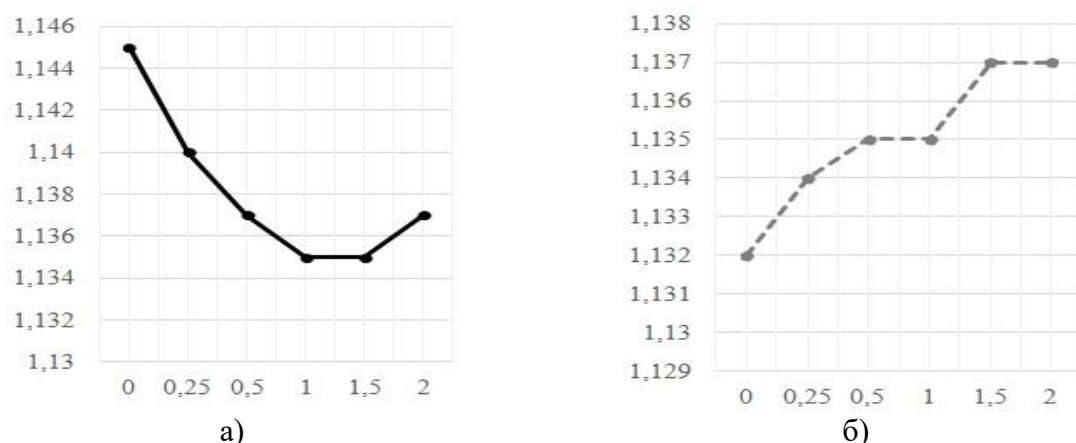


Рисунок 2 – Графики зависимости плотности, измеренной в воде (г/см³), от содержания микросфер НСМ-40, для модифицированных резин на основе СКС-30 АРКМ-15 (а) и СКС-30 АРКПН (б).

Результаты определения физико-механических характеристик, твердости и ОДС, и стойкости в масле исследованных образцов модифицированных резин приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Физико-механические свойства, твердость, прочность при раздире, ОДС, эластичность по отскоку и маслостойкость модифицированных резин на основе каучука СКС-30 АРКМ-15

Образцы	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Микросферы НСМ-40, масс. ч	0	0,25	0,5	1	1,5	2
После вулканизации (145°Сх50 мин)						
Прочность при разрушении, МПа	21.66	20.92	22.07	22.91	22.71	21.16
Относительное удлинение, %	493.16	502.31	530.76	535.91	565.74	519.87
Модуль упругости, МПа	4.09	3.87	3.72	4.37	3.63	3.75
Твердость	60	60	58	58	59	60
ОДС (20% 150°Сх24 часа), %	83	84	83	70	60	55
Прочность при раздире, кН/м	26.0	26.0	27.0	26.0	28.0	25.0
Эластичность по отскоку при 23°С	30	30	30	30	31	32
Эластичность по отскоку при 100°С	41	41	41	40	40	42
Стойкость в масле (23°Сх72 часа)						

Изменение массы при воздействии агрессивной среды, %	67.0	54.5	69.0	70.1	69.8	69.7
--	------	------	------	------	------	------

Таблица 2 – Физико-механические свойства, твердость, прочность при раздире, ОДС, эластичность по отскоку и маслостойкость модифицированных резин на основе каучука СКС-30 АРКПН

Образцы	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Микросферы НСМ-40, масс. ч	0	0,25	0,5	1	1,5	2
После вулканизации (145°Сx50мин)						
Прочность при разрушении, МПа	25.10	21.59	27.84	23.07	24.02	25.65
Относительное удлинение, %	387.71	417.31	454.16	406.94	408.83	457.78
Модуль упругости, МПа	5.71	5.94	5.52	5.97	5.88	5.70
Твердость	65	66	66	65	63	65
ОДС (20% 150°Сx24 часа), %	99	100	96	96	96	90
Прочность при раздире, кН/м	21	25	22	25	23	23
Эластичность по отскоку при 23°С	36	38	38	38	38	40
Эластичность по отскоку при 100°С	46	46	46	48	48	50
Стойкость в масле (23°Сx72 часа)						
Изменение массы при воздействии агрессивной среды, %	75.7	75.6	78.7	78.2	78.2	74.9

Обнаружено, что введение микросфер НСМ-40 в небольших количествах (от 0.25 до 2 мас. ч.) практически не оказывает влияния на вулканизационные характеристики полученных резиновых смесей. В то же время, установлено, что у модифицированных смесей на основе каучука СКС-30 АРКМ-15, содержащих микросферы, увеличивается прочность при разрушении, модуль упругости, напряжение при 100% деформации. Значения твердости по Шору А и эластичности по отскоку (при 23 °С и 100 °С) практически не изменяются. При этом относительное удлинение при разрыве и ОДС снижаются, также наблюдается некоторое ухудшение маслостойкости по сравнению с ненаполненными образцами, что отличает модифицированные резины на основе каучука СКС-30 АРКМ-15 от модифицированных резин на основе каучука СКПО [8].

Анализ результатов, приведенных в Таблице 2 показывает, что при относительно малом содержании микросфер (менее 2 мас. ч.) в модифицированных резинах на основе каучука СКС-30 АРКПН также происходит некоторое увеличение основных физико-механических характеристик: условной прочности при растяжении, модуля упругости, относительного удлинения при разрыве и некоторое ухудшение маслостойкости (увеличение Δm под воздействием масла). Следует отметить, что коэффициенты морозостойкости модифицированных резин практически одинаковы.

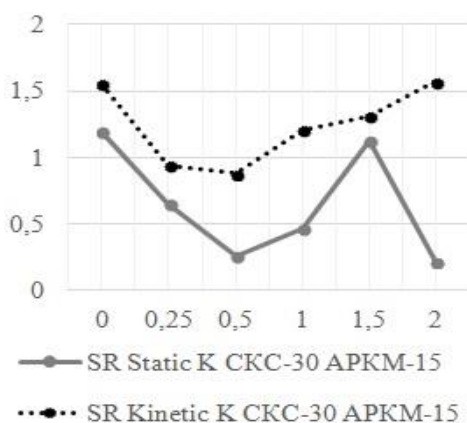
Трибологические испытания проводили по схеме «плоскость - плоскость», нижний неподвижный образец – испытуемый материал, пластина размерами 12x12 см и толщиной 2 мм, верхний подвижный образец – металлическая каретка, покрытая вспененным полиуретаном. Испытания проводили при температуре 23°С со скоростью скольжения (150±30) мм/мин согласно ГОСТ 27492-87. Значения средних статических и кинетических коэффициентов трения модифицированных резин на основе СКС-30 АРКМ-15 и СКС-30 АРКПН приведены в таблице 3 и на рисунке 3.

Средние значения статического и кинетического коэффициентов трения модифицированных резин на основе СКС-30 АРКМ-15 демонстрируют различное поведение в зависимости от содержания микросфер (в мас. ч.) (рис. 3 а). Так,

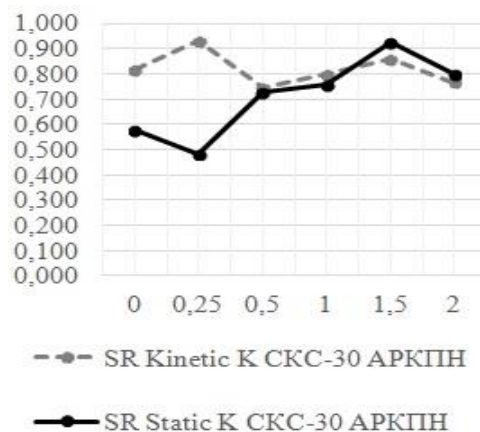
значения статического коэффициента трения сначала резко падают при концентрациях в диапазоне 0.25 – 1.0 мас. ч. микросфер, достигая минимума при 0.5 мас. ч. микросфер, а затем при 1.5 мас. ч. микросфер возвращаются к значению для ненаполненной резины. При этом кинетический коэффициент трения сначала также падает, а при увеличении содержания микросфер более 1.5 мас. ч. монотонно возрастает, возвращаясь к значению для ненаполненной резиновой смеси.

Таблица 3 –Значения средних статических и кинетических коэффициентов трения модифицированных резин на основе СКС-30 АРКМ-15 и СКС-30 АРКПН

НСМ-40, масс.ч	0	0,25	0,5	1	1,5	2
Kinetic K/СКС-30 АРКМ-15	1.545	0.94	0.88	1.21	1.31	1.57
Static K/СКС-30 АРКМ-15	1.199	0.65	0.26	0.47	1.12	0.21
Kinetic K/СКС-30 АРКПН	0.817	0.933	0.745	0.800	0.858	0.767
Static K/СКС-30 АРКПН	0.579	0.483	0.729	0.758	0.929	0.798



а)



б)

Рисунок 3 – Графики зависимости средних статических и кинетических коэффициентов от содержания микросфер НСМ-40 для модифицированных резин на основе каучуков СКС-30 АРКМ-15 (а) и СКС-30 АРКПН (б).

Совершенно иное поведение демонстрирует зависимость коэффициентов трения резиновых смесей на основе каучука СКС-30 АРКПН (рис. 3 б) от содержания микросфер. Значения статического коэффициента трения сначала падают при концентрации 0.25 мас. ч., а затем возрастают, достигая значения 0.7 при 0.5 мас. ч. микросфер, далее они несколько изменяются в диапазоне 0.7-0.8 до концентрации микросфер 2.0 мас. ч. Кинетический коэффициент трения сначала немного увеличивается, при концентрации микросфер 0.25 мас. ч., а затем возвращается к значению для ненаполненной резиновой смеси (при 0.5 мас. ч. микросфер), и далее практически не изменяется.

Заключение

Введение полых корундовых микросфер НСМ-40 в резиновые смеси на основе каучука СКС-30 АРКМ-15 приводит к повышению прочности при

разрушении, модуля упругости, напряжению при 100% деформации, твердости по Шору А и эластичности по отскоку (при 100 °С). При этом относительное удлинение и ОДС снижаются.

Наполнение полыми корундовыми микросферами НСМ-40 резиновых смесей на основе каучука СКС-30 АРКПН также приводит к изменению их физико-механических характеристик. Наиболее отчетливо это проявляется для образца СКС-30 АРКПН, содержащего 0.5 мас. ч. микросфер. Относительная прочность при разрушении увеличивается на 11% в сравнении с исходным образцом, относительное удлинение на 17%, при этом твердость, остаточная деформация после сжатия, прочность при раздире и эластичность по отскоку при различных температурах не сильно отличаются от результатов для ненаполненного образца.

Дальнейшее повышение содержания вводимых корундовых микросфер от 1 мас. ч. до 2 мас. ч. приводит к некоторому снижению как прочности при разрушении, так и относительного удлинения, в сравнении со значениями этих характеристик при меньшем содержании микросфер.

При проведении испытаний по определению коэффициентов трения установлено, что введение полых корундовых микросфер НСМ-40 в резиновые смеси на основе разных марок БСК приводит к противоположным эффектам в зависимости от состава, также различное поведение обнаружено при измерениях плотности модифицированных резин.

Таким образом, показано, что корундовые микросферы являются перспективным компонентом для создания РТИ на основе каучуков общего назначения. Установлено, что оптимальное содержание микросфер НСМ-40 в исследованных резинах составляет от 0.5 до 1.5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Благодарности

Выражаем благодарность изготовителям микросфер (ООО «КитСтрой СПб», г. Санкт-Петербург, Россия), любезно предоставившим их нам для проведения испытаний.

Исследование выполнено за счет собственных средств ФГБУ НИИСК, НИР № 5-14 «Разработка морозостойких композиций на основе каучуков общего назначения с повышенной износостойкостью».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чайкун, А.М. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков. /О.А. Елисеев, И.С. Наумов, М.А. Венедиктова // Труды ВИАМ. – 2013. - № 12-04.
2. Дик, Дж.С. Как улучшить резиновые смеси. 1800 Практических рекомендаций для решения проблем. СПб: ЦОП «Профессия», 2016. - 352 с.
3. Каблов, В.Ф., Кейбал Н.А. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии. – Волгоград: ВолгГТУ, 2018. – 406 с.
4. Целых, Е.П., Свойства эластомерных композиций, модифицированных полыми корундовыми микросферами оксида алюминия / С.Я. Ходакова, В.И. Малютин, Н.А. Третьякова / Промышленное производство и использование эластомеров. - 2017. - № 1. - С. 37-40.
5. Шадрин, Н.В. Исследование механических свойств и механизма разрушения бутадиен-нитрильной резины, наполненной полыми корундовыми микросферами / У.В. Евсеева // Вопросы материаловедения. - 2018. - № 2. - С. 135-147.
6. Ушмарин, Н.Ф. Влияние микросфер на свойства агрессивостойких резин / Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». - 2021. - Т. 64. № 2. С. 49-55.

7. Каблов, В.Ф. Физико-механические, теплофизические и огнезащитные свойства эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука, наполненных полыми алюмосиликатными микросферами / О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков, В.В. Пудовкин // Журнал прикладной химии. - 2017. - Т. 90. - № 2. - С. 236-240.

8. Суханова, Т.Е. Трибологические и физико-механические характеристики композиций на основе пропиленоксидного каучука, модифицированного полыми корундовыми микросферами. / А.В. Румянцева, Е.Н. Ригер, Е.О. Котелкова, Е.А. Большунова, А.К. Булкина, А.Д. Бреки // Сб. ст. межд. научно-практ. конф. «Интеллектуальная трибология в машиностроении: BALT TRIBO 2024» (21-22 июня 2024 года). СПб: Политех-Пресс, 2024. – с. 74-81. ISBN 978-5-7422-8697-4.

9. <https://group-hcm.com>

10. Резниченко, С.В. Большой справочник резинщика. Резины и резинотехнические изделия. / Морозов Ю.Л. - Москва: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», - 2012. - Т. 2. - С.125-129.

11. ГОСТ 27492-87 Материалы электроизоляционные полимерные пленочные и листовые. Метод определения коэффициентов трения : государственный стандарт союза ССР: издание официальное: введен впервые: дата введения 1989.01.01. – Москва: государственный комитет СССР по стандартам, 1989. - 12 с.

12. Каблов, В.Ф. Исследование влияния корундовых микросфер на свойства эластомерных материалов / О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков // Каучук и резина. - 2020. - Т. 79. - № 1. - С. 22-27.

T.E. Sukhanova¹, A.V. Pleshkov^{1,2}, E.N. Riger¹, E.A. Bol'shunova¹, A.K. Bulkina¹

¹S.V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber, St.-Petersburg, Russia, tat_sukhanova@bk.ru

²St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

TRIBOTECHNICAL AND OPERATIONAL CHARACTERISTICS OF RUBBERS BASED ON STYRENE-BUTADIENE RUBBERS FILLED WITH CORUNDUM MICROSPHERES

Abstract

Modified rubbers based on frost-resistant styrene butadiene rubbers of two grades SKS-30 ARKM-15 and SKS-30 ARKNP filled with hollow corundum microspheres were obtained and studied. It has been established that the introduction of NSM-40 grade microspheres leads to an improvement in the basic performance and tribotechnical properties of modified rubbers, while oil resistance and frost resistance properties remain at the initial level. It has been established that the optimal content of NSM-40 microspheres in rubbers ranges from 0.5 to 1.5 wt. h. per 100 wt. h. of rubber.

Keywords: frost-resistant styrene butadiene rubbers, corundum microspheres, operational and tribotechnical properties, oil resistance.