

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА РЕЗИН

Наведено результати випробувань впливу активуючих домішок на основі поверхнево-активних речовин на властивості гумових сумішей та гум. Показано доцільність застосування досліджуваних домішок у виробництві гумо-технічних виробів.

RESEARCH OF INFLUENCING OF MODIFYING ADDITIONS ON PROPERTIES OF RUBBERS

The results of tests of influencing of activating admixtures are resulted on the basis of superficially-active matters on property of rubber mixtures and rubbers. Expedience of application of the explored admixtures is rotined in production of rubber-technical wares.

На сегодняшний день при производстве резин и резинотехнических изделий различного назначения, как правило, используются высокотоксичные и дорогостоящие ингредиенты, которые в большинстве своем в Украине не производятся. Это обуславливает необходимость поиска новых полифункциональных добавок. При этом следует учесть, что исследуемые вещества должны удовлетворять следующим требованиям: быть экологически безопасными, доступными по цене, удобными в переработке и не должны снижать качества резин [1].

Исследования, проведенные авторами [2, 3], показали, что такими добавками могут являться продукты на основе фосфатидных концентратов (продукт ПФК) и производные этаноламинов (ПЭА), которые представляют собой поверхностно-активные вещества (ПАВ) с амино- и гидроксилсодержащими группами. Кроме того, продукт ПФК является одним из отходов производства подсолнечного масла, а значит, его использование решает проблему утилизации отходов производства [4].

С целью дальнейшего изучения влияния вышеуказанных добавок на свойства эластомерных композиций были проведены исследования активирующих систем на основе вышеуказанных компонентов. Также в целях экономии дефицитного сырья (такого, как диафен ФП и сульфенамид Ц) и уменьшения содержания стеариновой кислоты и цинковых белил, была проведена корректировка рецептуры протекторной резиновой смеси. Содержание диафена ФП уменьшили с 2 до 1 мас.ч., сульфенамида – с 0,8 до 0,7 мас.ч., стеариновой кислоты – с 5 до 2 мас.ч., а цинковые белила вводились в составе композиционной добавки, причем цинковые белила были взяты некондиционные, то есть со сниженным до 70-80 % содержанием основного вещества.

В процессе исследования базовой и скорректированной протекторных смесей было установлено, что смесь с исследуемыми активирующими добавками не уступает по своим характеристикам базовой смеси, а значит, имеет смысл проводить дальнейшее изучение композиционных модифицирующих систем.

Для выбора оптимального режима изготовления активирующих систем, добавки смешивались в разных соотношениях и в различных условиях. Их состав и схема изготовления приведены в табл. 1 (н.у. – начальные условия).

Таблица 1 – Состав композиционных активирующих добавок

Шифр	Соотношение ингредиентов	Технология получения
Zn I	ZnO+ПФК+ПЭА 100 : 30 : 10	Смешивали все ингредиенты сразу
Zn II	ПФК+ПЭА+ZnO 30 : 10 : 100	Смешивали ПФК и ПЭА при н.у., затем вводили ZnO
Zn III	ПФК+ПЭА+ZnO 30 : 10 : 100	Смешивали ПФК и ПЭА при 100°C, затем вводили ZnO
Zn IV	ZnO+ПЭА+ПФК 100 : 10 : 30	Смешивали ZnO и ПЭА при н.у., затем вводили ПФК
Zn V	ZnO+ПФК+ПЭА 100 : 50 : 20	Смешивали все ингредиенты сразу
Zn VI _n	ZnO+ПФК+ПЭА 100 : 30 : 10	Смешивали все ингредиенты сразу, затем прогревали всю массу
Zn VII _n	ZnO+ПФК+ПЭА 100 : 50 : 20	Аналогично получению Zn VI _n

Для изучения влияния способа изготовления добавок на эффективность действия, их вводили в резиновую смесь П-1. Результаты испытаний резиновых смесей, содержащих непрогретые композиционные добавки, представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, у смесей, содержащих исследуемые добавки, усталостно-прочностные показатели выше, чем у контрольной смеси. Кроме того, при введении данных композиционных материалов, повышается вязкость полуфабрикатов, что улучшает их технологические свойства на всех стадиях производства.

В табл. 3 также приведены результаты испытания резин с активирующими системами, которые прогревались при изготовлении до 145°C в течение 15-20 минут.

Сравнивая полученные результаты применения в составе протекторных резин непрогретых и прогретых добавок, видим, что прогретые исследуемые добавки повышают усталостно-прочностные свойства резин по отношению к вводимым в тех же дозировках непрогретым активирующим добавкам.

Исследуемые компоненты вводили также в состав брекерных резиновых смесей. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Из результатов испытаний видно, что брекерные резины, содержащие исследуемые ингредиенты, незначительно отличаются от контрольной смеси по своим показателям, однако, наиболее высокие показатели у смеси, содержащей добавку Zn II.

Сравнивая результаты комплекса проведенных исследований (табл. 2, табл. 3), в качестве оптимальной добавки, с учетом технологии изготовления,

была выбрана композиция Zn II, в дальнейшем – ZnA, которая свои наилучшие результаты показывает при использовании ее в протекторных смесях. Поэтому далее была исследована корректированная протекторная смесь, содержащая ZnA в количестве 5 мас.ч., результаты испытаний которой представлены в табл. 4.

Таблица 2 – Результаты испытаний протекторных смесей, содержащих активирующие добавки

Наименование показателей	Контрольная смесь	Смеси с активирующими добавками						
		Zn I	Zn II	Zn III	Zn IV	Zn V	Zn VI	Zn VII
Вязкость по Муни, ед.	44	37	39	42	49	49	48	46
Характеристики по реометру Монсанто при 155°С:								
M _L , дН·м	3,5	4,5	5,0	5,2	6,0	6,0	6,0	6,0
M _H , дН·м	18,5	21,0	22,0	21,5	24,0	22,0	20,0	20,2
t _S , мин	10,5	11,5	7,5	10,5	9,5	7,5	6,0	9,5
t ₉₀ , мин	22,5	23,5	20,0	23,0	21,0	18,5	20,0	20,0
R _v , мин ⁻¹	8,3	8,3	8,0	8,0	8,6	9,1	7,1	9,5
Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа:								
при 25°С	7,8	6,9	7,2	7,5	6,9	6,4	6,7	6,7
после старения, 100°С×72 ч	9,3	7,9	7,8	7,9	8,1	7,8	8,3	8,2
Условная прочность при растяжении, МПа:								
при 25°С	22,5	21,0	22,8	23,5	22,9	21,4	21,6	22,8
после старения, 100°С×72 ч	16,1	15,8	14,6	15,0	15,7	15,3	16,0	15,8
Относительное удлинение, %:								
при 25°С	610	600	610	610	630	620	620	620
после старения, 100°С×72 ч	500	530	450	500	510	490	500	500
Коэффициент старения	0,71	0,75	0,64	0,63	0,68	0,71	0,74	0,69
Твердость по Шору, ед.	57	56	57	58	57	56	56	55
Сопrotивление многократному растяжению (ε = 150 %), тыс. ц.	50,5	55,7	60,4	50,9	42,8	56,8	57,8	57,6
Истираемость при н.у. по Пико, гр.	0,046	0,049	0,044	0,046	0,041	0,054	0,04	0,049

Исходя из результатов выполненных исследований, можно сделать вывод, что по эффективности действия опытные активирующие добавки не уступают применяемым в настоящее время. Вулканизационные характеристики контрольных и исследуемых смесей сопоставимы, а по стойкости к тепловым воздействиям показатели исследуемых смесей выше. Повышение активирующего действия цинковых белил в составе композиционных добавок связано с проявлением поверхностно-активных свойств продукта ПФК и ПЭА, с улучшением распределения их в матрице эластомера и увеличения, таким образом, площади контакта при образовании вулканизационных структур.

Стабилизирующее действие исследуемых добавок увеличивает стойкость к тепловому старению опытных резин по отношению к контрольным, что объясняется наличием в их строении amino- и гидроксильных групп, которые определяют возможность синергизма компонентов системы.

Таблица 3 – Результаты испытания бреккерных смесей, содержащих активирующие добавки

Наименование показателей	Контрольная смесь	Смеси с активирующими добавками		
		Zn II	Zn III	Zn V
Вязкость по Муни, ед.	42	45	46	43
Характеристики по реометру Монсанто при 155°C:				
M _L , дН·м	7,0	7,2	8,0	8,3
M _H , дН·м	46,5	42,5	43,5	44,5
t _S , мин	8,0	6,5	6,5	4,0
t ₉₀ , мин	26,5	25,5	25,5	23,0
R _v , мин ⁻¹	5,4	5,3	5,3	5,3
Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа	14,5	14,0	13,9	13,6
Условная прочность при растяжении, МПа:				
при 25°C	21,4	21,6	21,7	20,8
после старения, 100°C×72 ч	11,0	10,9	10,7	9,4
Относительное удлинение, %:				
при 25°C	410	440	430	420
после старения, 100°C×72 ч	160	130	120	100
Коэффициент старения	0,51	0,51	0,49	0,45
Прочность связи резины с металлокордом 28J22/15 (Н-метод), Н:				
при 25°C	308	303	274	263
после старения, 100°C×72 ч	265	267	260	258
после паровоздушного старения	152	162	152	148

Лучший комплекс свойств исследуемых резин достигается при использовании в качестве активирующей добавки ZnA.

Причиной снижения теплообразования в исследуемых смесях является проявление продуктом ПФК пластифицирующего эффекта.

Проведенная корректировка рецептуры протекторной резиновой смеси, заключающаяся в уменьшении содержания диафена ФП с 2 до 1 мас.ч., сульфенамида – с 0,8 до 0,7 мас.ч., стеариновой кислоты – с 5 до 2 мас.ч. и введении 5 мас.ч. ZnA, показала эффективность такой замены. При этом существенно улучшаются усталостно-прочностные свойства резин при сохранении высокой износостойкости.

Таким образом, исследуемые добавки наряду с активирующим действием проявили стабилизирующий, модифицирующий и пластифицирующий эффек-

ты, то есть являются полифункциональными, что позволяет унифицировать рецептуру резиновых смесей.

Таблица 4 – Результаты испытаний корректированной протекторной смеси

Наименование показателей	Контрольная смесь	Смесь с добавкой ZnA
Вязкость по Муни, ед.	55	57
Подвулканизация по Муни при 130°C:		
t ₅ , мин	23	21
t ₃₅ , мин	27	24
M _{min} , ед.в.	41	42
Вулканизация 155°C, 25 мин		
Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа	12,6	12,4
Условная прочность при растяжении, МПа	19,1	19,6
Относительное удлинение, %	470	480
Сопrotивление раздиру, кН/м	72	73
Теплообразование по Гудрич, °C:		
по торцу	43	42
внутри образца	71	68
Температуростойкость, 100°C:		
по прочности	0,47	0,50
по относительному удлинению	0,62	0,61
Тепловое старение, 100°C×24 ч:		
по прочности	0,92	0,94
по относительному удлинению	0,80	0,78
Тепловое старение, 100°C×48 ч:		
по прочности	0,79	0,78
по относительному удлинению	0,60	0,55
Тепловое старение, 100°C×72 ч:		
по прочности	0,72	0,82
по относительному удлинению	0,59	0,59
Сопrotивление многократному растяжению ($\epsilon = 100\%$), тыс. ц.	44,5	51,2
Сопrotивление образованию трещин, тыс. ц.:		
до видимых	13,6	12,2
до 12 мм	62,3	59,9
Озоностойкость (концентрация озона – 1×10^{-4} % об., $\epsilon = 20\%$), время до появления трещин, ч	3,0	3,1

Сравнительно низкая стоимость, экологическая безопасность и доступность позволяют применять исследуемые добавки в производстве резиновых изделий, что делает возможным снижение затрат на их производство при повышении качественных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин / А.А. Мухутдинов, А.А. Нелюбин, Р.С. Ильясов, Г.М. Ищенко, В.Н. Зеленова. – Казань: Изд-во «Фэн». – 1999. – 400 с.
2. Гришин Б.С., Ельшевская Е.А., Писаренко Т.И. Применение поверхностно-активных веществ для улучшения перерабатываемости резиновых смесей. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 52 с.
3. Технологические аспекты получения пластификаторов на основе отходов производства растительных масел / К.Ф. Красильникова, М.О. Козлов, Б.И. Но, Н.М. Сизова // Тезисы докладов V Российской научно-практич. конф. резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее", Москва, 1998. – С. 253-254.
4. О возможности применение композитов на основе отходов производства растительных масел в резинах / Ю.Н. Ващенко, И.А. Сирченко, Т.В. Ващенко, Г.Н. Казакова, Т.В. Данилейко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 5. – С. 80-82 (УГХТУ).

УДК 622.273.217.5

Волошин А.И., Рябцев О.В., Процак С.Ю.

К ВОПРОСУ РАСЧЕТА НОРМАЛЬНЫХ НАГРУЗОК НА СЛОИ ПОРОД НАДУГОЛЬНОЙ ТОЛЩИ ПРИ ВЕДЕНИИ ДОБЫЧНЫХ РАБОТ

Наведений метод розрахунку нормальних навантажень на шари порід у залежності від гірничо-геологічних факторів та технологічних параметрів, що дозволить розробити методику для прогнозування напружено-деформованого стану масиву гірських порід.

TO A QUESTION OF CALCULATION OF THE NORMAL LOADINGS ON THE LAYERS OF BREEDS OF PERCARBONIC LAYER AT THE CONDUCT OF BOOTIES WORKS

Resulted method of calculation of the normal loadings on the layers of breeds in dependence on mining-and-geological factors and technological parameters, that will allow developing a method for prognostication of the tensely-deformed state of array of mountain breeds.

Анализ процесса сдвижения пород надугольной толщи при ведении очистных работ позволил разработать метод расчета нормальных нагрузок на слои пород в зависимости от горно-геологических факторов и технологических параметров ведения горных работ на конкретном добычном участке [1], который стал основой для разработки алгоритма расчета, позволяющего осуществить прогноз напряженно-деформированного состояния углепородного массива.

При определении механических свойств горных пород используются следующие обозначения:

H – глубина залегания слоя породы, м;

$nc - 1, 2, 3$ – тип породы (литологическая разность): 1 – песчаник, 2 – песчанистый сланец (алевролит), 3 – глинистый сланец (аргиллит) соответственно;

W – влажность породы, %;

TRN – коэффициент, учитывающий трещиноватость, принимается согласно табл. 1;

S_n – длительная прочность угольного пласта, тс/м²;

μ – коэффициент Пуассона;