

EDN: DMIXZQ

УДК 666.193.2

Study of the Effect of Polymeric Microspheres On the Properties of Oil and Petrol Resistant Rubber

**Evgeniy N. Egorov^a, Sergei I. Sandalov^b,
Nikolay I. Kol'tsov^a and Vasilii D. Voronchikhin^{*c}**

*^aChuvash State University named after I. N. Ulyanov
Cheboksary, Russian Federation*

*^bCheboksary Production Association named after V. I. Chapaev
Cheboksary, Russia Federation*

*^cReshetnev Siberian State University of Science and Technology
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 26.02.2024, received in revised form 04.07.2024, accepted 30.07.2024

Abstract. The effect of hollow polymeric microspheres Expancel 909 DU 80, Expancel 043 DUT 80, Expancel 920 DET 40d25, Expancel 920 DUT 40, Expancel 930 MB 120 and Lega Foam 120 MB on the rheometric parameters of the rubber compound, physical and mechanical and operational properties of oil and petrol resistant rubber was studied. The rubber mixture contained: isoprene SKI-3 and butadiene-methylstyrene SKMS-30ARK caoutchoucs, vulcanizing agent – sulfur; vulcanization accelerators – thiuram D and thiazol 2MBS; vulcanization activators – zinc white, stearin; fillers – carbon black N 220, carbon black T 900, natural chalk; softener – rosin; plasticizer – dibutyl phthalate; scorch retarder – N-nitrosodiphenylamine. The rubber mixture was prepared on laboratory rolls LB 320 160/160 at a roll temperature of 60–70 °C. The vulcanization parameters of the rubber compound were studied on a Mon Tech MDR 3000 Basic rheometer at 150 °C for 30 min in accordance with ASTM D 2084–79. Standard samples for determining physical and mechanical properties were vulcanized at a temperature of 150 °C for 30 min in a P-V-100–3RT-2-PCD type vulcanizing press. The main characteristics of the vulcanizates were determined according to the standards in force in the rubber industry. It has been established that rubber containing Expancel 043 DUT 80 microspheres has the best physical and mechanical properties, high wear resistance and resistance to aggressive hydrocarbon media.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: vvd-77@mail.ru

ORCID: 0000-0003-1739-3122 (Egorov); 0000-0002-7239-4622 (Sandalov); 0000-0003-2264-1370 (Kol'tsov); 0000-0002-4176-861X (Voronchikhin)

Keywords: polymeric microspheres, isoprene and nitrile butadiene caoutchoucs, oil and petrol resistant rubber, rheometric and physical-mechanical properties.

Citation: Egorov E.N., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I., Voronchikhin V.D. Study of the effect of polymeric microspheres on the properties of oil and petrol resistant rubber. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 376–382. EDN: DMIXZQ



Исследование влияния полимерных микросфер на свойства маслобензостойкой резины

**Е. Н. Егоров^а, С. И. Сандалов^б,
Н. И. Кольцов^а, В. Д. Ворончихин^в**

*^аЧувашский государственный университет
Российская Федерация, Чебоксары*

*^бЧебоксарское производственное объединение
им. В. И. Чапаева*

Российская Федерация, Чебоксары

*^вСибирский государственный университет науки
и технологий им. ак. М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Исследовано влияние полых полимерных микросфер Expancel 909 DU 80, Expancel 043 DUT 80, Expancel 920 DET 40d25, Expancel 920 DUT 40, Expancel 930 MB 120 и Lega Foam 120 MB на реометрические показатели резиновой смеси, физико-механические и эксплуатационные свойства маслобензостойкой резины. Резиновая смесь содержала: изопреновый СКИ-3 и бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК каучуки, вулканизирующий агент – серу; ускорители вулканизации – тиурам Д и тиазол 2МБС; активаторы вулканизации – цинковые белила, стеарин; наполнители – технический углерод N 220, технический углерод Т 900, мел природный; мягчитель – канифоль; пластификатор – дибутилфталат; замедлитель подвулканизации – N-нитрозодифениламин. Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре валков 60–70 °С. Вулканизационные параметры резиновой смеси исследовались на реометре MDR 3000 Basic фирмы «Mon Tech» при 150 °С в течение 30 мин в соответствии с ASTM D 2084–79. Стандартные образцы для определения физико-механических показателей вулканизовали при температуре 150 °С в течение 30 мин в вулканизационном прессе типа P-V-100–3RT-2-PCD. Основные характеристики вулканизатов определяли согласно действующим в резиновой промышленности стандартам. Установлено, что резина, содержащая микросферы Expancel 043 DUT 80, обладает наилучшими физико-механическими свойствами, высокой износостойкостью и устойчивостью к воздействию агрессивных углеводородных сред.

Ключевые слова: полимерные микросферы, изопреновый и бутадиен-нитрильный каучуки, маслобензостойкая резина, реометрические и физико-механические свойства.

Цитирование: Егоров Е. Н., Сандалов С. И., Кольцов Н. И., Ворончихин В. Д. Исследование влияния полимерных микросфер на свойства маслобензостойкой резины. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 376–382. EDN: DMIXZQ

Введение

Для улучшения эксплуатационных свойств изделий из полимеров и резин в них вводятся полые микросферы [1–6], внешняя оболочка которых изготавливается из неорганических материалов [1–4] и полимеров [5, 6]. К микросферам из неорганических материалов относятся стеклянные, алюмосиликатные микросферы, микросферы из оксидов циркония, диоксида кремния и керамики. Изделия, содержащие микросферы на их основе, характеризуются повышенной износостойкостью и сопротивлением раздиру. Полимерные микросферы изготавливаются из стирола и его сополимеров с непредельными соединениями, полиакрилатов, сополимеров этилена с винилацетатом и используются для регулирования и улучшения физико-механических свойств изделий. Среди полимерных микросфер наибольшее практическое применение получили микросферы на основе сополимеров этилена с винилацетатом. В связи с этим в данной статье исследовано влияние микросфер на основе сополимеров этилена с винилацетатом на реометрические, физико-механические и эксплуатационные свойства маслобензостойкой резины.

Экспериментальная часть

В качестве маслобензостойкой резины исследовалась резиновая смесь на основе цис-изопренового СКИ-3 и бутадиен-нитрильного СКН-4045 каучуков. Резиновая смесь также включала следующие ингредиенты: вулканизирующий агент – серу; ускорители вулканизации – тиурам Д и тиазол 2МБС; активаторы вулканизации – цинковые белила, стеарин; наполнители – технический углерод N 220, технический углерод Т 900, мел природный; мягчитель – канифоль; пластификатор – дибutilфталат; замедлитель подвулканизации – N-нитрозодифениламин.

Резиновую смесь готовили путем смешения каучуков с ингредиентами на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 в течение 25 минут при температуре валков 60–70 °С. Охлаждение резиновой смеси проводили на металлическом столе не менее 24 ч, после измеряли её реометрические свойства на безроторном реометре MRD 3000 Basic в соответствии с ASTM D 2084–79. Затем резиновую смесь вулканизовали в вулканизационном прессе P-V-100–3RT-2-PCD при 150 °С в течение 30 мин и определяли основные физико-механические характеристики вулканизатов согласно действующим в резиновой промышленности стандартам: упругопрочностные свойства при растяжении определяли по ГОСТ 270–75; твердость по Шору А – по ГОСТ 263–75; сопротивление раздиру – по ГОСТ 262–79, истираемость – по ГОСТ 23509–79. В дальнейшем изучали изменение физико-механических показателей и твердости по Шор А резины после выдержки вулканизатов в стандартной нефтяной жидкости СЖР-1, а также исследовали стойкость резины к воздействию агрессивных сред (нефрас С 80/120 и индустриальное масло И-12А) по ГОСТ 9.030–74 (метод В); изменение массы после воздействия агрессивных сред – по ГОСТ

9.030–74 (метод А). В резиновую смесь вводились производимые ООО «Лега» (г. Дзержинск) содержащие газ микросферы, оболочка которых изготовлена из сополимера этилена с винилацетатом. Использовались нерасширенные микросферы, которые могут расширяться в процессе изготовления резинового изделия, и предварительно расширенные микросферы. В качестве нерасширенных применялись способные восстанавливаться после растяжения и сжатия микросферы следующих марок: Expancel 909 DU 80 (при температурах 118–187 °С расширяются до 80 мкм.); Expancel 043 DUT 80 (при температурах 94–164 °С расширяются до 80 мкм.); Expancel 920 DUT 40 (при температурах 121–178 °С расширяются до 40 мкм); Lega Foam 120 MB (при нагревании расширяются до 120 мкм); Expancel 930 MB 120 (средний размер частиц в расширенной форме до 120 мкм). В качестве нерасширенных применялись микросферы марки Expancel 920 DET 40d25 (средний размер частиц до 40 мкм).

Результаты и обсуждение

Вначале проводились предварительные исследования по влиянию полимерных микросфер на свойства резины при их содержании от 1,0 до 10,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучуков. Установлено, что наилучшими физико-механическими и эксплуатационными свойствами обладают варианты резины, содержащие 5,0 мас.ч. микросфер. Поэтому в дальнейшем детально исследовались семь вариантов резиновой смеси: первый вариант не содержал микросферы; второй-седьмой варианты содержали различные микросферы в количестве 5,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучуков. В табл. 1 приведены исследованные варианты резиновой смеси.

На рис. 1 приведены кривые вулканизации различных вариантов резиновой смеси.

На основании рис. 1 были установлены реометрические свойства резиновой смеси, которые приведены в табл. 1. Как видно, введение полимерных микросфер в резиновую смесь при-

Таблица 1. Варианты и реометрические свойства резиновой смеси

Table 1. Options and rheometric properties of the rubber compound

Микросферы	Варианты резиновой смеси						
	1	2	3	4	5	6	7
Expancel 909 DU 80, мас.ч.	-	5,0	-	-	-	-	-
Expancel 043 DUT 80, мас.ч.	-	-	5,0	-	-	-	-
Expancel 920 DET 40d25, мас.ч.	-	-	-	5,0	-	-	-
Expancel 920 DUT 40, мас.ч.	-	-	-	-	5,0	-	-
Lega Foam 120 MB, мас.ч.	-	-	-	-	-	5,0	-
Expancel 930 MB 120, мас.ч.	-	-	-	-	-	-	5,0
Реометрические свойства							
S _{max} , дН·м	21,79	20,92	21,39	19,94	20,81	21,28	20,42
S _{min} , дН·м	1,06	1,14	1,13	1,11	1,14	1,11	1,12
t _s , мин	2,03	2,10	2,20	2,07	2,13	2,16	2,13
t ₉₀ , мин	6,92	6,04	6,60	6,60	6,30	7,43	6,43

Примечание: S_{max} и S_{min} – максимальный и минимальный крутящие моменты; t_s и t₉₀ – времена начала и оптимума вулканизации.

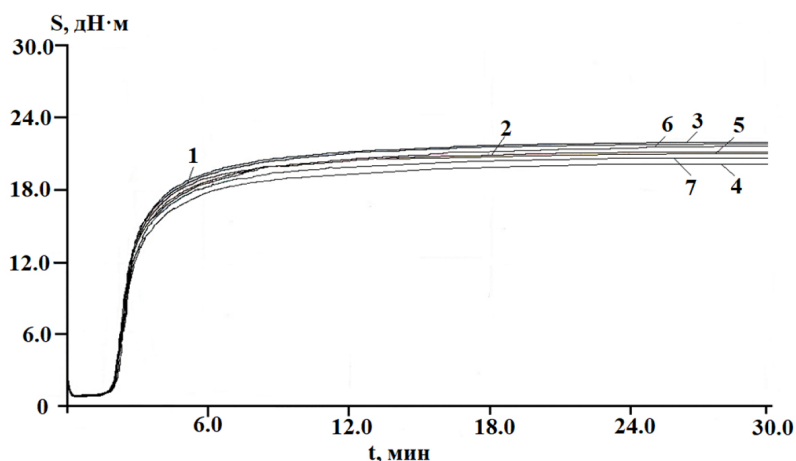


Рис. 1. Кривые вулканизации резиновой смеси (номера кривых соответствуют номерам вариантов)

Fig. 1. Rubber compound vulcanization curves (numbers of curves correspond to numbers of variants)

водит к уменьшению максимального крутящего момента, увеличению минимального крутящего момента и времени начала вулканизации.

Для полученных вулканизатов определяли физико-механические свойства, которые приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что введение в резиновую смесь полимерных микросфер приводит к незначительному изменению условной прочности при растяжении и эластичности по отскоку. Вулканизат, содержащий микросферы Expancel 043 DUT 80, характеризуется наибольшими величинами относительного удлинения при разрыве, сопротивления раздиру и наименьшей величиной истираемости.

В табл. 2 приведены также результаты исследования изменения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости после суточной выдержки вулканизатов в стандартной нефтяной жидкости СЖР-1 при 100 °С, нефрасе С 80/120 и индустриальном масле И-12А при 23 °С в течение 24 часов. Как видно, после выдержки вулканизатов в стандартной нефтяной жидкости СЖР-1 наблюдается увеличение условной прочности при растяжении и уменьшение относительного удлинения при разрыве. Причем введение полимерных микросфер в состав резиновой смеси способствует меньшему возрастанию условной прочности при растяжении и большему росту относительного удлинения при разрыве. Наименьшим изменением условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве обладает вулканизат 3 варианта резиновой смеси. Введение в резиновую смесь полимерных микросфер практически не влияет на изменение массы вулканизатов в нефрасе С80/120 и индустриальном масле И-12А.

Выводы

Исследовано влияние полимерных микросфер на реометрические свойства резиновой смеси и физико-механические свойства резины на основе комбинаций каучуков СКИ-3 и СКН-4045. Установлено, что резина, содержащая микросферы Expancel 043 DUT 80, обладает наилучши-

Таблица 2. Физико-механические свойства вулканизатов и их изменения

Table 2. Physical and mechanical properties of vulcanizates and their changes

Показатели	Варианты						
	1	2	3	4	5	6	7
Физико-механические свойства вулканизатов							
f_p , МПа	10,1	9,7	10,1	9,9	9,7	9,8	9,7
ϵ_p , %	280	280	300	270	290	290	290
H , ед. Шор А	75	73	75	74	70	73	74
B , кН/м	29	26	35	33	28	29	27
S , %	14	16	16	14	14	14	15
α , м ³ /ГДж	54,9	38,5	33,9	43,2	51,0	54,0	58,6
Изменения физико-механических свойств вулканизатов после выдержки в СЖР-1 (100 °С×24 ч)							
Δf_p , %	+16,8	+14,0	+4,0	+3,0	+11,3	+5,3	+8,2
$\Delta \epsilon_p$, %	-10,1	-12,6	-8,1	-12,0	-9,2	-16,0	-14,2
ΔH , ед. Шор А	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1
Изменение массы вулканизатов в среде нефраса С80/120 (23 °С×24 ч)							
Δm , %	0,42	0,39	0,33	0,41	0,36	0,50	0,50
Изменение массы вулканизатов в индустриальном масле И-12А (23 °С×24 ч)							
Δm , %	0,14	0,13	0,12	0,16	0,18	0,15	0,25

Примечание: f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; H – твёрдость; B – сопротивление раздиру; S – эластичность по отскоку, α – истираемость; Δf_p , $\Delta \epsilon_p$ и Δm – относительные изменения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и массы; ΔH – изменение твёрдости.

ми физико-механическими свойствами, высокой износостойкостью, устойчива к воздействию агрессивных углеводородных сред и может быть рекомендована для изготовления маслобензостойких резинотехнических изделий.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Список литературы / References

[1] Целых Е. П., Ходакова С. Я., Малютин В. И., Третьякова Н. А. Свойства эластомерных композиций, модифицированных полыми корундовыми микросферами оксида алюминия. *Промышленное производство и использование эластомеров 2017*. № 1, С. 37–40. [Tselykh E. P., Khodakova S. Ya., Malyutin V. I., Tretyakova N. A. Properties of elastomer compositions modified with hollow corundum microspheres of aluminum oxide. *Industrial production and use of elastomers 2017*. № 1, P. 37–40. (In Rus.)]

[2] Шадрин Н. В., Евсеева У. В. Исследование механических свойств и механизма разрушения бутадиен-нитрильной резины, наполненной полыми корундовыми микросферами. *Вопросы материаловедения 2018*. № 2, С. 135–147. [Shadrinov N. V., Evseeva U. V. Study of the mechanical properties and mechanism of destruction of nitrile butadiene rubber filled with hollow corundum microspheres. *Issues of materials science 2018*. № 2, P. 135–147. (In Rus.)]

[3] Ushmarin N. F., Krasnova E. V., Egorov E. N., Stroganov I. V., Khairullin R. Z., Kol'tsov N. I. The effect of hollow corundum microspheres on the properties of materials based on carbon-chain rubbers. *Polymer Science, Series D*. 2018. Vol. 11(3), P. 320–322.

[4] Ушмарин Н. Ф., Егоров Е. Н., Кольцов Н. И. Влияние микросфер на свойства агрессивных резин. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология* 2021. Т. 64(2), С. 49–55. [Ushmarin N. F., Egorov E. N., Kol'tsov N. I. Influence of microspheres on the properties of aggressive rubbers. *News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology* 2021. Vol. 64(2), P. 49–55. (In Rus.)]

[5] Яббарова Э. Р., Егоров Е. Н. Влияние полимерных микросфер на реометрические свойства резиновой смеси. *Научному прогрессу – творчество молодых* 2022. № 1, С. 168–170. [Yabbarova E. R., Egorov E. N. Influence of polymer microspheres on the rheometric properties of the rubber compound. *Scientific progress – creativity of the young* 2022. № 1, P. 168–170. (In Rus.)]

[6] Семенова Н. А., Ефимов К. В., Ушмарин Н. Ф., Кольцов Н. И. Исследование влияния микросфер на упруго-деформационные свойства водонабухающей резины. *Бутлеровские сообщения* 2022. Т. 69(2), С. 29–34. [Semenova N. A., Efimov K. V., Ushmarin N. F., Kol'tsov N. I. Study of the effect of microspheres on the elastic-deformation properties of water-swellaable rubber. *Butlerov Communications* 2022. V. 69(2), P. 29–34. (In Rus.)]