

EDN: PJYDQN

УДК 678.71

Investigation of Influence Styrene-Butadiene Caoutchoucs on the Properties of Rubber for Products Operating in Sea Water

Ivan S. Spiridonov^a, Nikolay F. Ushmarin^b,
Sergei I. Sandalov^b, Vladimir S. Grigor'ev^a,
Nikolay I. Kol'tsov^a and Vasiliy D. Voronchikhin^{*c}

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

^b*Cheboksary Production Association named after V. I. Chapaev
Cheboksary, Russian Federation*

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

Received 28.08.2023, received in revised form 06.10.2023, accepted 13.10.2023

Abstract. The influence of styrene-butadiene caoutchoucs from different manufacturers on the rheometric, elastic-strength, operational and dynamic properties of rubber for products operating in sea water has been investigated. It was found that the combined use of caoutchoucs SKMS-30 ARK and Sinopec SEBC with caoutchouc BK-1675 makes it possible to increase the resistance of rubber to premature vulcanization, improve its sound-absorbing properties and keep the elastic-deformation properties of rubber in sea water within acceptable limits.

Keywords: rubber, styrene-butadiene caoutchoucs, rheometric, elastic-strength properties, mechanical loss tangent, modulus of elasticity.

Citation: Spiridonov I.S., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Grigor'ev V.S., Kol'tsov N.I., Voronchikhin V.D. Investigation of influence styrene-butadiene caoutchoucs on the properties of rubber for products operating in sea water. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(1), 68–73. EDN: PJYDQN



© 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: 0000-0003-4490-5410 (Spiridonov); 0000-0002-7239-4622 (Sandalov); 0000-0003-3437-9541 (Grigor'ev); 0000-0003-2264-1370 (Kol'tsov); 0000-0002-4176-861X (Voronchikhin)

Исследование влияния бутадиен-стирольных каучуков на свойства резины для изделий, работающих в морской воде

И. С. Спиридонов^а, Н. Ф. Ушмарин^б, С. И. Сандалов^б,
В. С. Григорьев^а, Н. И. Кольцов^а, В. Д. Ворончихин^в

^аЧувашский государственный университет
Российская Федерация, Чебоксары

^бЧебоксарское производственное объединение и.м. В. И. Чапаева
Российская Федерация, Чебоксары

^вСибирский государственный университет
науки и технологий и.м. акад. М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Исследовано влияние бутадиен-стирольных каучуков разных производителей на реометрические, упруго-прочностные, эксплуатационные и динамические свойства резины для изделий, работающих в морской воде. Установлено, что совместное применение каучуков СКМС-30 АРК и Sinopac SEBC с каучуком БК-1675 позволяет повысить стойкость резины к преждевременной вулканизации, улучшить её звукопоглощающие свойства и сохранять упруго-деформационные свойства резины в морской воде в допустимых пределах.

Ключевые слова: резина, бутадиен-стирольные каучуки, реометрические, упруго-прочностные свойства, тангенс угла механических потерь, модуль упругости.

Цитирование: Спиридонов И. С., Ушмарин Н. Ф., Сандалов С. И., Григорьев В. С., Кольцов Н. И., Ворончихин В. Д. Исследование влияния бутадиен-стирольных каучуков на свойства резины для изделий, работающих в морской воде. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(1). С. 68–73. EDN: PJYDQN

К резино-техническим изделиям, работающим в условиях воздействия морской воды, предъявляются повышенные требования по эксплуатационным и динамическим свойствам, к которым относятся упруго-прочностные и звукопоглощающие свойства [1–3]. Улучшение этих свойств достигается путем совершенствования рецептуры резин, использования новых ингредиентов (*транс*-полинонборнена) [4, 5] и наполнителей (базальтового волокна, диоксида кремния и др.) [6, 7]. Для изготовления стойких к воздействию морской воды звукопоглощающих резин используются бутадиен-стирольные каучуки, которые характеризуются различными физико-химическими показателями вследствие разных условий синтеза и содержания связанного стирола. В связи с этим в данной работе исследовано влияние бутадиен-стирольных каучуков разных производителей на реометрические свойства резиновой смеси, физико-механические, эксплуатационные и динамические показатели резины, используемой для изготовления изделий, эксплуатируемых в морской воде.

Экспериментальная часть

Исследовали резиновую смесь на основе комбинации бутадиен-метилстирольного каучука 75 мас.ч. и бутилкаучука БК-1675 25 мас.ч. Резиновая смесь содержала бутадиен-стирольные каучуки разных производителей, основные характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики бутадиен-стирольных каучуков

Table 1. Main characteristics of styrene-butadiene caoutchoucs

Наименование показателя	СКМС-30АРК (Россия)	Europrene HS 630 (Италия)	Kraton SBS (Германия)	Sinopec SEBC (Китай)
Вязкость по Муни при 100 °С	45–58	63	30–50	56
Массовая доля связанного стирола, %	22,0–25,0	56,0	28,0	53,0

Наряду с каучуками резиновая смесь содержала следующие ингредиенты: вулканизирующий агент – серу; ускорители вулканизации – тиазол 2МБС, гуанид Ф; активаторы вулканизации – белила цинковые, стеарин; антиоксидант – нафтам-2; наполнители – технические углероды П 514 и П 803, мел, транс-полиноборнен; мягчители – канифоль, нефтеполимерную смолу СМП-пласт, фактис и битум.

Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре 70 °С в течение 30 мин. Вулканизационные (реометрические) характеристики резиновой смеси исследовали на реометре MDR 3000 Basic фирмы «Mon Tech» при 150 °С в соответствии с ГОСТ 12535–84. Резиновую смесь вулканизовали при температуре 150 °С в течение 30 мин в вулканизационном прессе типа P-V-100–3RT-2-PCD. Для полученных вулканизатов определяли: упруго-прочностные свойства (ГОСТ 270–75); твердость (ГОСТ 263–75); сопротивление раздиру (ГОСТ 262–79) и эластичность по отскоку (ГОСТ 27110–86). Динамические свойства (тангенс угла механических потерь и модуль упругости) вулканизатов при растяжении-сжатии и сдвиге исследовались на динамическом механическом анализаторе Metravib VHF 104 при частоте 1000 Гц, комнатной температуре и степени деформации 0,01 % (ГОСТ 23326–78).

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены реометрические показатели при 150 °С резиновой смеси, содержащей различные бутадиен-стирольные каучуки.

Из табл. 2 следует, что замена отечественного каучука СКМС-30АРК на импортные приводит к уменьшению времен начала и оптимума вулканизации.

Характеристики вулканизованных резин приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что вулканизат, включающий каучук Europrene HS 630 с высоким содержанием связанного стирола, обладает наибольшими величинами условной прочности при растяжении, твёрдости, сопротивления раздиру и наименьшей эластичностью по отскоку. Это согласуется с данными работы [8], в которой отмечается, что с повышением в бутадиен-стирольных каучуках содержания связанного стирола увеличиваются прочностные свойства

Таблица 2. Влияние бутадиен-стирольных каучуков на реометрические показатели резиновой смеси при 150 °С

Table 2. Influence of butadiene-styrene caoutchoucs on rheometric parameters of a rubber mixture at 150 °C

Показатели	Каучук			
	СКМС-30АРК	Europrene HS 630	Kraton SBS	Sinopec SEBC
S_{max} , дН·м	5,79	5,52	5,20	5,78
S_{min} , дН·м	1,44	1,26	1,13	1,58
t_S , мин	2,75	2,39	2,23	1,55
t_{90} , мин	21,36	21,09	20,77	16,89
v_{max} , дН·м/мин	0,01	0,01	0,01	0,02

Примечание: S_{max} и S_{min} – максимальный и минимальный крутящие моменты; t_S и t_{90} – времена начала и оптимума вулканизации; v_{max} – максимальная скорость вулканизации.

Таблица 3. Упруго-прочностные свойства вулканизатов

Table 3. Elastic-strength properties of vulcanizates

Показатели	Каучук			
	СКМС-30АРК	Europrene HS 630	Kraton SBS	Sinopec SEBC
f_p , МПа	4,1	4,7	4,2	4,6
ϵ_p , %	350	250	390	320
H , ед. Шор А	63	83	60	60
S , %	22	14	20	20
B , кН/м	22	32	24	23

Примечание: f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость по Шору А; S – эластичность по отскоку; B – сопротивление раздиру.

и износостойкость резин, но снижается их эластичность. Вулканизаты остальных вариантов резиновой смеси характеризуются близкими упруго-прочностными свойствами.

В дальнейшем проводились исследования степени набухания и изменения упруго-прочностных свойств вулканизатов после выдержки при 23 °С в морской воде (8 % водный раствор морской соли) в течение 7 суток. Результаты исследования приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что вулканизаты на основе всех бутадиен-стирольных каучуков незначительно набухают в морской воде. Воздействие морской воды привело к понижению условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве вулканизатов с практически одинаковым уменьшением их твердости.

В табл. 5 приведены значения динамических характеристик вулканизатов при растяжении-сжатии и сдвиге для вулканизатов различных вариантов резиновой смеси при резонансной частоте 1000 Гц.

Как видно из табл. 5, замена каучука СКМС-30АРК на другие каучуки приводит к изменению тангенса угла механических потерь резины как при растяжении-сжатии, так и сдвиге. Наибольшими его величинами обладают вулканизаты, содержащие каучуки СКМС-30АРК и Sinopec SEBC, а наибольшим значением модуля упругости – вулканизат на основе каучука Europrene HS 630, который характеризуется наибольшими величинами условной прочности при

Таблица 4. Степень набухания и изменения упруго-прочностных свойств вулканизатов после выдержки при 23 °С в морской воде в течение 7 суток

Table 4. The degree of swelling and changes in the elastic-strength properties of vulcanizates after exposure at 23 °C in sea water for 7 days

Показатели	Каучук			
	СКМС-30АРК	Europrene HS 630	Kraton SBS	Sinopec SEBC
α , %	0,36	0,40	0,29	0,39
Δf_p , %	-7,8	-6,1	-6,7	-8,7
$\Delta \epsilon_p$, %	-16,6	-13,3	-12,8	-14,4
ΔH , ед. Шор А	-2	-2	-3	-2

Примечание: α – степень набухания по массе; Δf_p – изменение условной прочности при растяжении; $\Delta \epsilon_p$ – изменение относительного удлинения при разрыве; ΔH – разность твердостей вулканизатов после и до воздействия морской воды.

Таблица 5. Динамические параметры для различных вариантов вулканизатов

Table 5. Dynamic parameters for different variants of vulcanizates

Показатели	Каучук			
	СКМС-30АРК	Europrene HS 630	Kraton SBS	Sinopec SEBC
$\text{tg}\delta$	0,491/0,493	0,187/0,181	0,381/0,327	0,428/0,395
$E \cdot 10^{-7}$, Па	1,07/0,57	20,5/13,70	2,88/1,35	2,73/2,16

Примечание: $\text{tg}\delta$ – тангенс угла механических потерь; E – модуль упругости. В числителе и знаменателе приведены значения, снятые в режимах растяжения-сжатия и сдвига.

растяжении, твёрдости и сопротивления раздиру. Таким образом, несмотря на высокие упруго-прочностные свойства вулканизата, содержащего каучук Europrene HS 630, наиболее предпочтительной для практического применения является резина на основе каучука СКМС-30АРК или Sinopec SEBC, характеризующаяся удовлетворительными упруго-прочностными свойствами и высокими значениями тангенса угла механических потерь.

Выводы

Изучено влияние бутадиен-стирольных каучуков различных производителей на свойства резины на основе их комбинации с бутилкаучуком. Показано, что совместное применение каучуков СКМС-30АРК и Sinopec SEBC с каучуком БК-1675 позволяет повысить стойкость резины к преждевременной вулканизации, улучшить её звукоизоляционные свойства при незначительном изменении упруго-прочностных свойств в морской воде.

Конфликт интересов

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

Список литературы / References

- [1] Патент 2690807 РФ. Михайлов Ю. М., Резников М. С., Мингазов А. Ш., Ушмарин Н. Ф., Сандалов С. И. Композиционная резиновая смесь для акустических покрытий. Оpubл. 05.06.2019. [Patent 2690807 RU. Mikhajlov Yu. M., Reznikov M. S., Mingazov A. Sh., Ushmarin N. F., Sandalov S. I. Composite rubber mixture for acoustic coatings. Publ. Date 05.06.2019 (in Rus.)]
- [2] Патент 2675557 РФ. Михайлов Ю. М., Мингазов А. Ш., Резников М. С., Ушмарин Н. Ф., Чумаков К. И., Старухин Л. П. Резиновая смесь для изготовления шумопоглощающих покрытий. Оpubл. 19.12.2018. [Patent 2675557 RU. Mikhajlov Yu. M., Mingazov A. Sh., Reznikov M. S., Ushmarin N. F., Chumakov K. I., Starukhin L. P. Rubber mixture for manufacture of noise absorbing coatings. Publ. Date 19.12.2018 (in Rus.)]
- [3] Егоров Е. Н., Ушмарин Н. Ф., Сандалов С. И., Кольцов Н. И., Ворончихин В. Д. Исследование динамических свойств стойкой к морской воде резины. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2021. 14(1). 38–44. [Egorov E. N., Ushmarin N. F., Sandalov S. I., Kol'tsov N. I., Voronchikhin V. D. Investigation of the dynamic properties of seawater-resistant rubber. *Journal of the Siberian Federal University. Chemistry* 2021. 14(1). 38–44. (in Rus.)]
- [4] Егоров Е. Н., Ушмарин Н. Ф., Сандалов С. И., Кольцов Н. И. Исследование влияния транс-полиноборнена на свойства резиновой смеси для рельсовых прокладок. *Материаловедение* 2021. 12. 11–16. [Egorov E. N., Ushmarin N. F., Sandalov S. I., Kol'tsov N. I. Investigation of the effect of trans-polynorborene on the properties of a rubber compound for rail spacers. *Materials Science* 2021. 12. 11–16. (in Rus.)]
- [5] Коннова К. А., Егоров Е. Н., Кольцов Н. И. Разработка резины с улучшенными физико-механическими, шумо- и вибропоглощающими свойствами для прокладок рельсовых креплений. *Бутлеровские сообщения* 2021. 68. 12. 57–61. [Konnova K. A., Egorov E. N., Kol'tsov N. I. Development of rubber with improved physical, mechanical, noise and vibration-absorbing properties for rail fastening gaskets. *Butlerov communications* 2021. 68. 12. 57–61. (in Rus.)]
- [6] Литус А. А., Синицына И. Н., Артеменко С. Е., Землянскй А. А. Шумопоглощающие и звукоизоляционные материалы на основе базальтовых волокон. *Пластические массы* 2008. 1. 25–27. [Litus A. A., Sinitsyna I. N., Artemenko S. E., Zemlyansky A. A. Sound-absorbing and sound-insulating materials based on basalt fibers. *Plastics* 2008. 1. 25–27. (in Rus.)]
- [7] Охотина Н. А. *Сырье и материалы для резиновой промышленности: Тексты лекций*. Казан. гос. технол. ун-т. Казань, 2005. 116. [Okhotina N. A. *Raw materials and materials for the rubber industry. Texts of lectures*. Kazan. state technol. un-t. Kazan, 2005. 116 (in Rus.)]
- [8] Крыжановский В. К., Бурлов В. В., Паниматченко А. Д., Крыжановская Ю. В. *Технические свойства полимерных материалов*. СПб. Профессия. 2005, 248 [Kryzhanovskiy V. K., Burlov V. V., Panimatchenko A. D., Kryzhanovskaya Yu. V. *Technical properties of polymeric materials*, St. Petersburg. Profession. 2005. 248 (in Rus.)]