

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ»
(ООО «НИИЭМИ»)

УДК 678.074

Инв. № 1452 от 13.08.2019

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
по научной работе ООО «НИИЭМИ»

Д.С. Резниченко
2019 г.

ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

«Исследование оксида магния MagPro 140 в серийно выпускаемых резиновых смесях»

Начальник лаборатории №16
ООО «НИИЭМИ»,


— Т.Т. Рахматулин
«30» июль 2019 г.

Москва 2019

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Начальник лаборатории №16



подпись, дата

Т.Т. Рахматулин

(разделы 1, 2, 3, 4, заключение)

Ведущий научный сотрудник,
к.х.н.

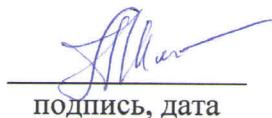


подпись, дата

А.А. Канаузова

(введение, заключение)

Научный сотрудник



подпись, дата

А.Ю. Юрченко

(разделы 3, 4)

Научный сотрудник



подпись, дата

Л.С. Шемякина

(введение, разделы 1, 2)

РЕФЕРАТ

Отчет содержит 16 с., 4рисунка, 5 таблиц, 5 источников.

Ключевые слова: ОКСИД МАГНИЯ, МАГНЕЗИЯ ЖЖЕННАЯ, БРУСИТ, ХЛОРОПРЕНОВЫЙ КАУЧУК, ФТОРКАУЧУК, РЕЗИНОВЫЕ СМЕСИ.

Объектом исследования являются эластомерные композиционные материалы (резиновые смеси и вулканизаты), изготовленные по серийным рецептограммам резиновых смесей, содержащие соответствующий ГОСТ 844-79 оксид магния STARMAG 150 и оксид магния (обожженный брусит) MagPro 140 производства ООО «Вязьма-Брусит».

Цель работы: проведение исследований влияния замены соответствующего ГОСТ 844-79 оксида магния STARMAG 150 на оксид магия (обожжённый брусит) MagPro 140, на свойства резиновых смесей и их вулканизатов серийных рецептур, содержащих хлоропреновый каучук и фторкаучук.

По рецептограммам и технологии изготовления резиновых смесей НО-68-1 и ИРП-1287 (ТУ 38 0051166-2015) были изготовлены на вальцах резиновые смеси, содержащие в качестве магнезии жженой оксид магния STARMAG 150, соответствующий ГОСТ 844 и на оксид магния (обожжённый брусит) MagPro 140, выпускаемый согласно ТУ 20.13.25-93957848-001-2017.

В ходе выполнения работы было установлено, что:

- замена оксида магния STARMAG 150, соответствующего ГОСТ 844, на оксид магния (обожжённый брусит) MagPro 140 ТУ 20.13.25-93957848-001-2017, не оказывает существенного влияния на вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе серийной рецептуры резиновой смеси НО-68-1, содержащей хлоропреновый каучук, и серийной рецептуры резиновой смеси ИРП-1287 на основе фторкаучука.

- свойства вулканизатов резиновых смесей резиновых смесей на основе серийной рецептуры резиновой смеси НО-68-1, содержащих оксид магния образец №1 и образец №2, удовлетворяют требованиям ТУ 38 0051166-2015.

- свойства вулканизатов резиновых смесей резиновых смесей на основе серийной рецептуры резиновой смеси ИРП-1287, содержащих оксид магния образец №1 и образец №2, удовлетворяют требованиям ТУ 38 0051166-2015.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	6
1 Объекты исследования	6
2 Методы исследования	7
3 Исследование резиновых смесей и вулканизатов на основе серийной рецептуры резиновой смеси НО-68-1, содержащей хлоропреновый каучук.....	9
4 Исследование резиновых смесей и вулканизатов на основе серийной рецептуры резиновой смеси ИРП-1287 на основе фторкаучука.....	12
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	15
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	16

ВВЕДЕНИЕ

Оксид магния (или магнезия жженая) является наиболее распространенным и важным для промышленного применения соединением магния, которое используется в основном при производстве стали, огнеупоров и резинотехнических изделий (РТИ), а также во многих других отраслях промышленности [1].

В резинотехнической промышленности применяют в основном обожженную каустическую магнезию, получаемую при обжиге карбоната или гидроксида магния при температурах свыше 1300 °С. Получаемый продукт носит название «магнезия жженная техническая» и выпускается по ГОСТ 844 в виде продукта трех марок [1].

Магнезия жженая применяется в основном для вулканизации хлоропреновых каучуков в качестве вулканизующего агента, акцептора хлороводорода и замедлителя подвулканизации, а также является необходимым ингредиентом резиновых смесей на основе фторкаучуков [2].

Компания ООО «Вязьма-Брусит» производит оксид магния под маркой MagPro путем прямого обжига селективно добываемого природного гидроксида магния (брусита), получая при этом продукт с низким содержанием примесей [3], существенно отличающийся от магнезии жженой, выпускаемой по ГОСТ 844 более высоким содержанием оксида кальция и оксида железа. MagPro имеет в составе оксид кремния в количестве до 1,8 %, что может повлиять на стойкость резин, полученных с применением данного продукта, к термическому старению [3].

При производстве российского оксида магния по ГОСТ 844 существует ряд проблем, таких как нехватка сырья и высокие цены на энергетику и логистику, что приводит к росту себестоимости отечественного продукта и, как следствие, засилье рынка импортными марками [4]. Ввиду возникающих ограничений по применения оксида магния российского производства, и, следовательно, необходимости применения импортных аналогов, большой интерес представляет оценка возможности применения новых перспективных отечественных марок оксида магния для производства РТИ.

В связи с этим в рамках данной работы проводилось исследование влияния замены соответствующего ГОСТ 844-79 оксида магния STARMAG 150 на оксид магния (обожжённый брусит) MagPro 140 (Mag Pro 140), на свойства резиновых смесей и их вулканизаторов серийных рецептур, содержащих хлоропреновый каучук (резиновая смесь НО-68-1) и фторкаучук (резиновая смесь ИРП-1287).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Объекты исследования

В работе использовались следующие ингредиенты:

Оксид магния STARMAG 150 (образец №1). Производитель Konoshima Chemical Co., Ltd., Япония.

Оксид магния MagPro 140 (образец №2). Производитель ООО «Вязьма-Брусит», ТУ 20.13.25-93957848-001-2017. Паспорт качества №2059. Партия №011218. Дата изготовления 01.12.2018.

Характеристики используемых в работе образцов оксида магния приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные характеристики образцов оксида магния

Наименование показателя	Значение показателя	
	STARMAG 150 (образец №1)	Mag Pro 140 (образец №2)
Потери массы при прокаливании, %	6,5	7,8
Содержание MgO, %	97,5	94,4
Содержание CaO, %	0,7	2,7
Содержание SiO ₂ , %	-	1,6
Содержание Fe ₂ O ₃ , %	0,03	0,14
Содержание Al ₂ O ₃ , %	0,03	-

2 Методы исследования

2.1 При проведении исследования резиновых смесей по рецептуре НО-68-1, содержащих хлоропреновый каучук, и их вулканизатов определялись следующие характеристики:

- 1) Вулканические характеристики резиновой смеси по ГОСТ Р 54547;
- 2) Упруго-прочностные свойства вулканизата (условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве) по ГОСТ 270 (образцы в форме лопаток Тип I, толщина 2 мм);
- 3) Твердость по Шору А по ГОСТ 263;
- 4) Твердость по IRHD по ГОСТ 20405;
- 5) Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при температуре минус 50 °C по ГОСТ 13808;
- 6) Относительная остаточная деформация после сжатия 20 % на воздухе при 70 °C в течение 24 ч по ГОСТ 9.029;
- 7) Относительная остаточная деформация после сжатия 30 % в среде масло АМГ-10 при 100 °C в течение 72 ч по ГОСТ 9.029;
- 8) Изменение объема образца после воздействия среды масло АМГ-10 при температуре 70 °C в течение 24 ч по ГОСТ 9.030;
- 9) Изменение относительного удлинения после старения в воздухе при температуре 100 °C в течение 72 ч по ГОСТ 9.024;
- 10) Изменения массы образца после воздействия среды масло АМГ-10 при температуре 70 °C в течение 24 ч по ГОСТ 9.030.

2.2 При проведении исследования резиновых смесей по рецептуре ИРП-1287, содержащих фторкаучук, и их вулканизатов определялись следующие характеристики:

- 1) Вулканические характеристики резиновой смеси по ГОСТ Р 54547;
- 2) Упруго-прочностные свойства вулканизата (условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, остаточное удлинение после разрыва) по ГОСТ 270 (образцы в форме лопаток Тип I, толщина 2 мм);
- 3) Относительная остаточная деформация после сжатия 20 % на воздухе при 200°C в течение 24 ч по ГОСТ 9.029;
- 4) Изменение объема образца после воздействия среды топливо ТС-1 при температуре 150 °C в течение 24 ч по ГОСТ 9.030;
- 5) Изменение относительного удлинения после старения в воздухе при температуре 250 °C в течение 72 ч по ГОСТ 9.024.

Образцы резиновых смесей изготавливались на вальцах по технологическим регламентам для смесей НО-68-1 и ИРП-1287.

Для изготовления образцов вулканизатов резиновых смесей был использован пресс гидравлический вулканизационный 40-250Э. Давление на пресс-форму не менее 8 МПа.

Характеристики процесса вулканизации резиновых смесей определяли на динамическом анализаторе процессов переработки резин D-RPA 3000 (MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH, Германия).

Упруго-прочностные свойства вулканизатов определяли на универсальной машине Gotech AI-3000 (Gotech Testing Machines Inc., Тайвань).

Твёрдость по Шору А определяли с помощью прибора переносного для измерения твердости резины по Шору А 203ЗТИР (твердомер 203ЗТИР).

Твёрдость по IRHD определяли с помощью прибора настольного для измерения твердости резины по IRHD.

Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению определяли на приборе для определения морозостойкости резин по эластическому восстановлению после сжатия.

3 Исследование резиновых смесей и вулканизатов на основе серийной рецептуры резиновой смеси НО-68-1, содержащей хлоропреновый каучук

Были изготовлены резиновые смеси на основе серийной рецептуры резиновой смеси НО-68-1, содержащей хлоропреновый каучук. Резиновая смесь образец 1 содержит соответствующий ГОСТ 844-79 оксид магния STARMAG 150 (образец №1). Резиновая смесь образец 2 содержит оксид магния MagPro 140 (образец №2).

Вулканизационные характеристики при 150 °C резиновых смесей, содержащих образцы оксида магния №1 и №2, приведены в таблице 2 и на рисунках 1 и 2.

Таблица 2 – Вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе серийной рецептуры резиновой смеси НО-68-1

Наименование показателя	Обозначение образца	
	образец 1	образец 2
Минимальный крутящий момент ML, дН·м	1,81	1,84
Максимальный крутящий момент MH, дН·м	15,6	15,7
Разница максимального и минимального крутящего момента ΔM, дН·м	13,8	13,8
Время подвулканизации Ts1, мин	2,9	3,37
Время увеличения крутящего момента на 50% Tc50, мин	8,35	8,45
Время достижения оптимума вулканизации Tc90, мин	14,4	14,3
Показатель скорости вулканизации Rv, мин ⁻¹	8,71	9,15

Из таблицы 2 и рисунков 1 и 2 видно, что при замене образца №1 оксида магния образцом №2 незначительно увеличивается время подвулканизации и показатель скорости вулканизации, а минимальный и максимальный крутящие моменты, Tc50 и время достижения оптимума вулканизации фактически одинаковы.

В целом по результатам исследований влияния типа оксида магния на вулканизационные характеристики можно сделать вывод, что тип оксида магния не оказывает существенного влияния на вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе рецептуры НО-68-1 при 150 °C.

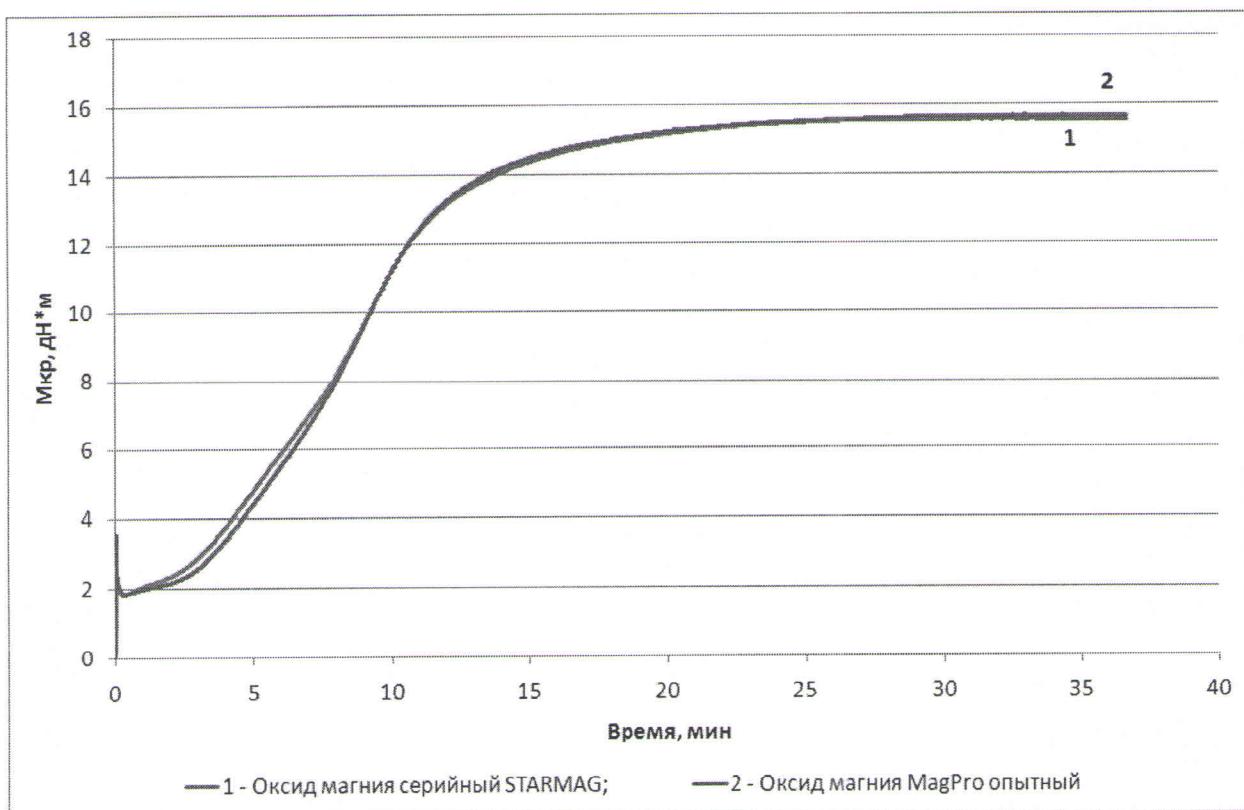


Рисунок 1 – Кинетика вулканизации резиновых смесей при 150 °C

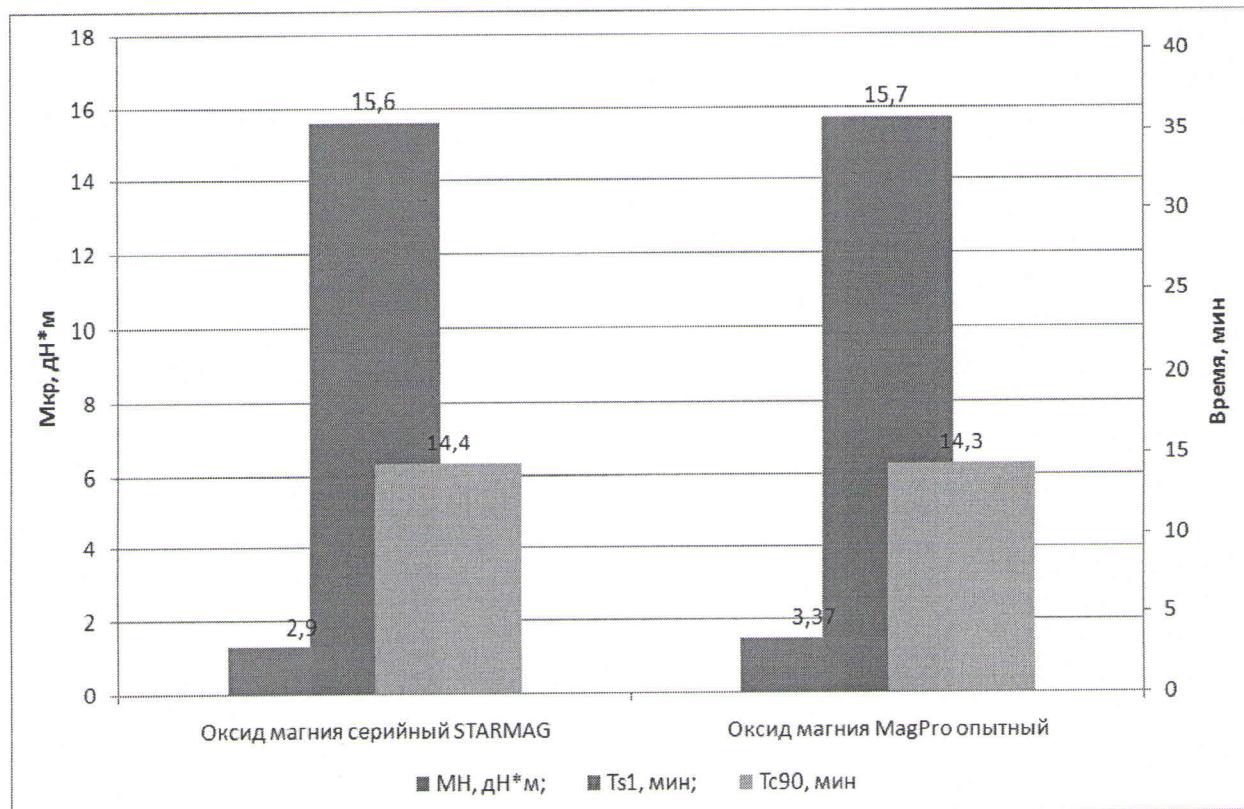


Рисунок 2 – Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 150 °C

Свойства вулканизатов резиновых смесей приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства вулканизатов резиновых смесей резиновых смесей на основе серийной рецептуры резиновой смеси НО-68-1

Наименование показателя	Обозначение образца		Значение показателя в соответствии с ТУ 38 0051166-2015
	образец 1	образец 2	
Условная прочность при растяжении, МПа (кгс/см ²)	14,1 (144)	14,1 (143)	не менее 8,8 (90,0)
Относительное удлинение при разрыве, %	324	321	не менее 250
Твердость, ед. Шор А	62	62	55-67
Твердость, ед. IRHD	65	66	52-67
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при температуре минус 50 °C	0,26	0,20	не менее 0,20
Относительная остаточная деформация после сжатия 20 % на воздухе при 70 °C в течение 24 ч, %	19,7	17,2	не более 35
Относительная остаточная деформация после сжатия 30 % в среде масло АМГ-10 при 100 °C в течение 72 ч, %	25,9	24,0	не более 60
Изменение объема образца после воздействия среды масло АМГ-10 при температуре 70 °C в течение 24 ч, %	16,5	17,0	от 11 до 24
Изменение относительного удлинения после старения в воздухе при температуре 100 °C в течение 72 ч, %	- 20,4	- 23,3	от -50 до 0
Изменения массы образца после воздействия среды масло АМГ-10 при температуре 70 °C в течение 24 ч, %	11,2	11,5	не более 15

Из таблицы 3 видно, что упруго-прочностные свойства вулканизатов образец 1–2 различаются незначительно, твердость по Шору А и IRHD всех образцов фактически одинаковы.

Образец 2 имеет несколько худший коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при температуре минус 50 °C и стойкость к агрессивным средам термическому старению в свободном состоянии, но несколько лучшие значения остаточной деформации после сжатия в воздухе и в масле по сравнению с образцом 1.

Свойства вулканизатов резиновых смесей резиновых смесей на основе серийной рецептуры резиновой смеси НО-68-1, содержащих оксид магния образец №1 и образец №2, удовлетворяют требованиям ТУ 38 0051166-2015.

4 Исследование резиновых смесей и вулканизатов на основе серийной рецептуры резиновой смеси ИРП-1287 на основе фторкаучука

Были изготовлены резиновые смеси на основе серийной рецептуры резиновой смеси ИРП-1287, содержащей хлоропреновый каучук. Резиновая смесь образец 1 содержит соответствующий ГОСТ 844-79 оксид магния STARMAG 150 (образец №1). Резиновая смесь образец 2 содержит оксид магния MagPro 140 (образец №2).

Вулканизационные характеристики при 150 °C резиновых смесей, содержащих образцы оксида магния №1 и №2, приведены в таблице 4 и на рисунках 3 и 4.

Таблица 4 – Вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе серийной рецептуры резиновой смеси ИРП-1287

Наименование показателя	Обозначение образца	
	образец 1	образец 2
Минимальный крутящий момент M_L , дН·м	13,79	10,19
Максимальный крутящий момент M_H , дН·м	25,77	23,97
Разница максимального и минимального крутящего момента ΔM , дН·м	11,98	13,78
Время подвулканизации T_{s1} , мин	0,44	0,25
Время увеличения крутящего момента на 50% T_{c50} , мин	10,96	10
Время достижения оптимума вулканизации T_{c90} , мин	33,8	33,4
Показатель скорости вулканизации R_v , мин ⁻¹	2,99	3,02

Из таблицы 4 и рисунков 3 и 4 видно, что при замене образца №1 оксида магния образцом №2 несколько снижаются значения минимального и максимального крутящего момента. В целом, характер хода кривых идентичен. Более низкие значения моментов на протяжении всего процесса вулканизации возможно свидетельствуют о несколько меньшей вязкости смеси образец 2. Время подвулканизации T_{s1} образца 2 несколько меньше, чем образца 1. Значения T_{c50} , время достижения оптимума вулканизации и показателя скорости вулканизации близки.

В целом по результатам исследований влияния типа оксида магния на вулканизационные характеристики можно сделать вывод, что тип оксида магния не оказывает существенного влияния на вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе рецептуры ИРП-1287 при 150 °C.

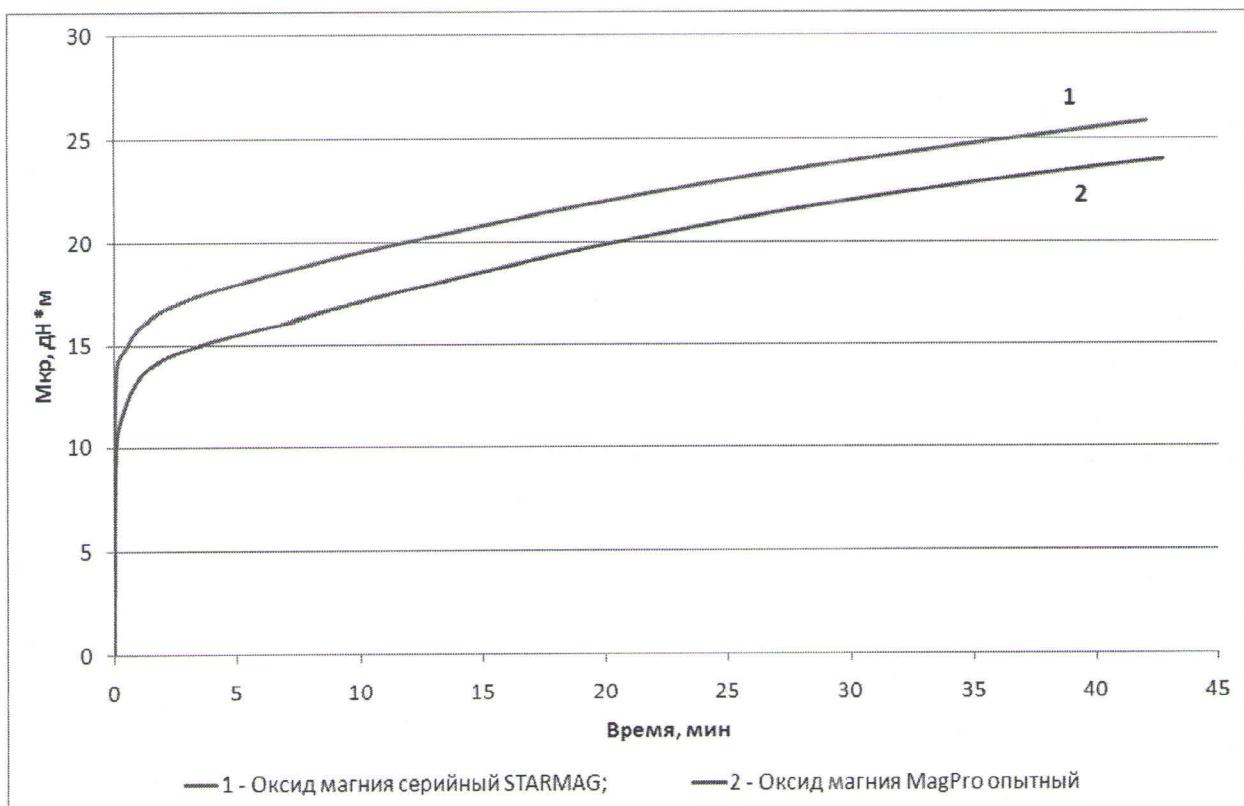


Рисунок 3 – Кинетика вулканизации резиновых смесей при 150 °C

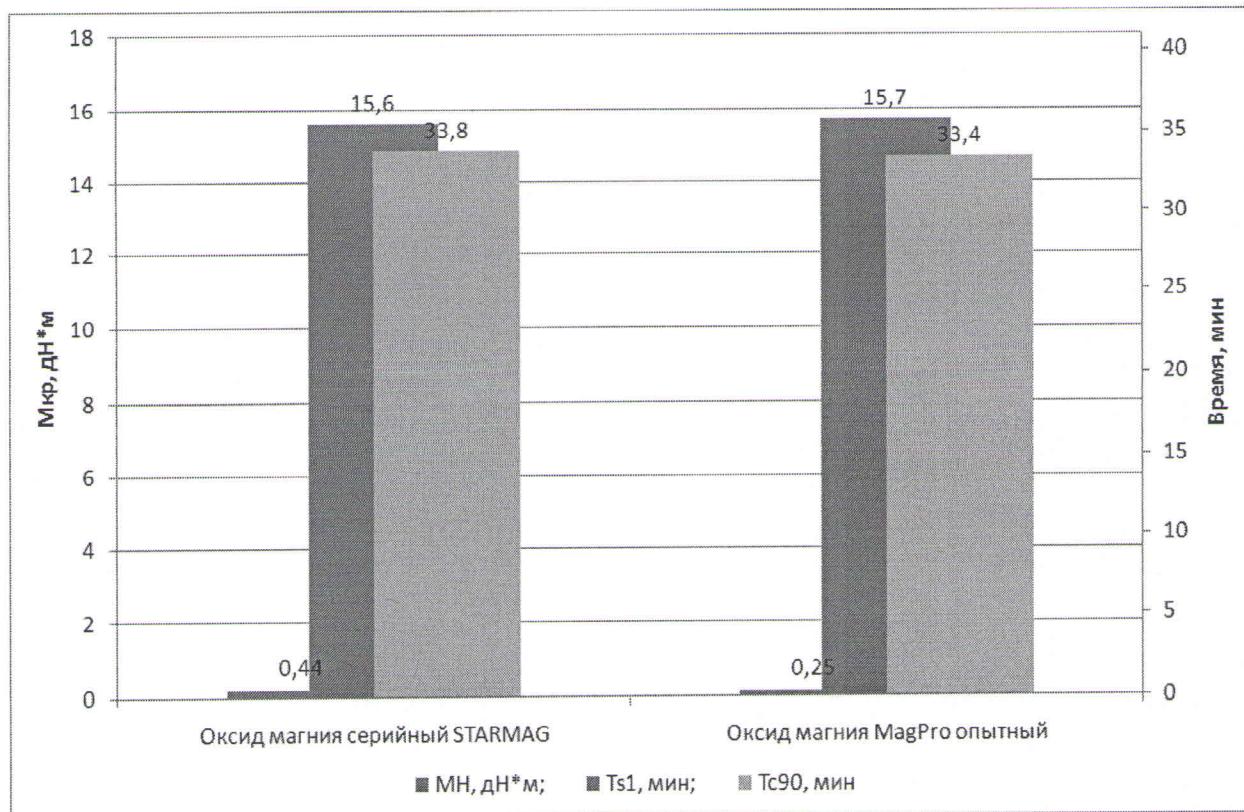


Рисунок 4 – Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 150 °C

Свойства вулканизатов резиновых смесей приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Свойства вулканизатов резиновых смесей на основе серийной рецептуры резиновой смеси ИРП-1287

Наименование показателя	Обозначение образца		Значение показателя в соответствии с ТУ 38 0051166-2015
	образец 1	образец 2	
Условная прочность при растяжении, МПа (кгс/см ²)	15,5 (158,0)	15,1 (154,0)	не менее 13,2 (135,0)
Относительное удлинение при разрыве, %	193	154	не менее 130
Твердость, ед. Шор А	74	74	74-84
Относительная остаточная деформация после сжатия 20 % на воздухе при 200°C в течение 24 ч, %	33,1	30,8	не более 40
Изменение объема образца после воздействия среды топливо ТС-1 при температуре 150 °C в течение 24 ч, %	6,6	7,4	от 2 до 10
Изменение относительного удлинения после старения в воздухе при температуре 250 °C в течение 72 ч, %	10,5	2,38	от -45 до 20

Из таблицы 5 видно, что условная прочность при растяжении вулканизатов образец 1–2 различается незначительно, по значению относительного удлинения при разрыве образец 2 несколько уступает образцу 1, твердость по Шору А всех образцов одинакова.

Образец 2 имеет несколько лучшие значения остаточной деформации после сжатия на воздухе и изменения относительного удлинения после старения в воздухе по сравнению с образцом 1, но при этом несколько больше набухает в топливе.

Свойства вулканизатов резиновых смесей резиновых смесей на основе серийной рецептуры резиновой смеси ИРП-1287, содержащих оксид магния образец №1 и образец №2, удовлетворяют требованиям ТУ 38 0051166-2015.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По рецепттурам и технологии изготовления резиновых смесей НО-68-1 и ИРП-1287 (ТУ 38 0051166-2015) были изготовлены на вальцах резиновые смеси, содержащие в качестве магнезии жженой оксид магния STARMAG 150, соответствующий ГОСТ 844 и на оксид магния (обожжённый брусит) MagPro 140, выпускаемый согласно ТУ 20.13.25-93957848-001-2017.

По результатам проведенных работ можно сделать выводы, что замена оксида магния STARMAG 150, соответствующего ГОСТ 844, на оксид магния (обожжённый брусит) MagPro 140 ТУ 20.13.25-93957848-001-2017, не оказывает существенного влияния на вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе серийной рецептуры резиновой смеси НО-68-1, содержащей хлоропреновый каучук, и серийной рецептуры резиновой смеси ИРП-1287 на основе фторкаучука.

Свойства вулканизатов резиновых смесей резиновых смесей на основе серийной рецептуры резиновой смеси НО-68-1, содержащих оксид магния образец №1 и образец №2, удовлетворяют требованиям ТУ 38 0051166-2015.

Свойства вулканизатов резиновых смесей резиновых смесей на основе серийной рецептуры резиновой смеси ИРП-1287, содержащих оксид магния образец №1 и образец №2, удовлетворяют требованиям ТУ 38 0051166-2015.

Рекомендуется провести работы по опробованию оксида магния MagPro 140 в рецептурах серийно выпускаемых резиновых смесей НО-68-1 и ИРП-1287 на резиносмесителе. Также рекомендуется опробовать MagPro 140 в других рецептурах серийно выпускаемых резиновых смесей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 21-2016. Производство оксида магния, гидроксида магния, хлорида магния. Бюро НДТ. – М., 2016. – 156 с.

2 Большой справочник резинщика. В 2-х частях / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. Том 1. – М.: ООО «Изд. Центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.

3 Официальный сайт компании ООО «РГХО». – URL: http://www.magminerals.ru/upload/iblock/4ba/magpro140_rus.pdf (дата обращения 21.12.2018).

4 Аналитический портал химической промышленности. – URL: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=7942 (дата обращения 21.12.2018).