

ПРОТОКОЛ
лабораторных исследований,
проведенных на кафедре полимерных композиционных материалов
УО «Белорусский государственный технологический университет»

20 мая 2022 года

Наименование продукции: Углерод-кремнистый композит
Наименование ТНПА:
Заявитель-изготовитель: ТОО «Инвестиционная компания «TENIR»

Вид испытаний: Разработка эластомерных композиций на основе каучуков различного назначения, наполненных углерод-кремнистым наполнителем
Количество испытываемых образцов Заказчиком представлено 10 кг углерод-кремнистого наполнителя

**ОБОРУДОВАНИЕ И СИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ
ИСПЫТАНИЙ**

№	Наименование оборудования
1.	Аналитические весы ANALYTICAL BALANCE XS105DU ф. Mettler Toledo
2.	Лабораторные смесительные вальцы RC-WW 150/330 (Rubicon, Германия)
3.	Реометр ODR2000 фирмы «Alpha Technology» с программным обеспечением, ГОСТ 12535-84
4.	Вискозиметр Муни MV 2000 фирмы «Alpha Technology» с программным обеспечением, ASTM D1646, ГОСТ 10722-76
5.	Вулканизационный гидравлический пресс
6.	Универсальная испытательная машина Тензометр 2020-DC – точность измерения нагрузки $\pm 0,5$ % от 1/100 от максимальной нагрузки тензодатчика; с программным обеспечением, позволяющим проводить испытания на растяжение, сжатие, раздир в соответствии с ASTM D 1414, D575, D412, ГОСТ 270-75
7.	DIGI-TEST Автомат – измерительный узел твердости по Shore A/B/O для формовых вулканизатов и пластин, соответствующий стандартам DIN 53505, ISO 868, ASTM D 2240, ГОСТ 263-75 со съемным грузом 12,5N и с заменяемыми инденторами SHORE A со сменной системой измерения ф. Bareis
8.	Автоматический толщиномер с вертикально установленной системой измерения с индикатором, станиной, наконечниками, ножным выключателем, RS232 интерфейсом, диапазоном от 0 до 25 мм, разрешением 0,001 мм
9.	Шкаф сушильный
10.	Штангельциркуль, измерительная линейка



В период с 05.01.2022 по 20.05.2022 года на базе Белорусского государственного технологического университета, кафедры полимерных композиционных материалов, были проведены исследовательские и полупромышленные испытания углерод-кремнистого композита (УКК), в качестве наполнителя для эластомерных композиций.

Целью работы являлось определение возможности замены технического углерода на УКК в производстве резинотехнических изделий на основе каучука специального назначения. В результате выполненных работ были апробированы смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18 АМН).

ОБЪЕКТЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С использованием лабораторных смесительных валцов RC-WW 150/330 (ф. Rubicon, Германия) были изготовлены резиновые смеси по рецептурам, представленным в таблице 2.

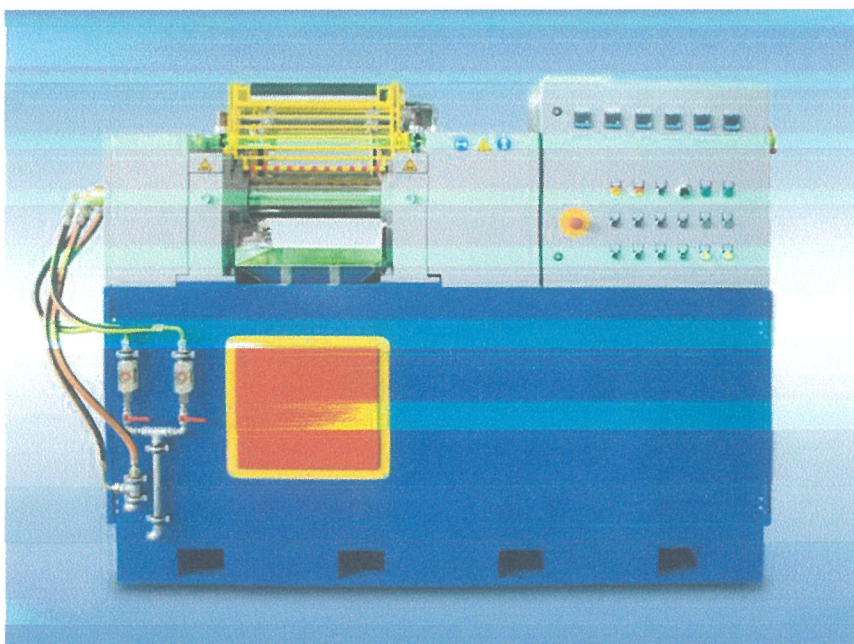


Рис. 1 – Лабораторные валцы RC-WW 150/330 (ф. Rubicon, Германия)



Таблица 2 – Рецепттура модельных смесей

Ингредиент	Содержание, масс.ч. на 100 масс.ч. каучука									
	ИСХ	P10	P20	P30	P40	P50	P60	P70	P80	P90
Каучук БНКС-18АМН	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Сера	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60
Альтакс	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Дифенилгуанидин	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Белила цинковые	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Диафен ФП	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Ацетонанил Н	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Технический углерод N-550	90,00	80,00	70,00	60,00	50,00	40,00	30,00	20,00	10,00	–
Дибутилфталат	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00
Стеариновая кислота	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
УКК	–	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00	60,00	70,00	80,00	90,00
ИТОГО	238,05	238,05	238,05	238,05	238,05	238,05	238,05	238,05	238,05	238,05

При планировании эксперимента за основу взята производственная резиновая смесь типа 7-В-14 на основе маслбензостойкого каучука специального назначения БНКС-18АМН для изготовления формовых резинотехнических изделий. Смесь наполнена техническим углеродом средней активности N-550. На основе данной рецептуры были приготовлены резиновые смеси с частичной и полной заменой коммерческого наполнителя на углерод-кремнистый композит.

На первом этапе был изучены пластозластические свойства эластомерных композиций.

На вискозиметре Муни MV 2000, в соответствии с ГОСТ 10722-’76, была изучена вязкость исследуемых эластомерных композиций.



Рис. 2 – Вискозиметр Муни MV 2000



Таблица 2 – Вязкость исследуемых эластомерных композиций

Ингредиент	Содержание, масс.ч. на 100 масс.ч. каучука									
	ИСХ	P10	P20	P30	P40	P50	P60	P70	P80	P90
Вязкость, усл. ед. Муни	46,2	38,6	38,9	38,3	37,1	36,8	34,5	36,4	36,3	39,7

Как видно из представленных данных, вязкость для экспериментальных эластомерных с разным содержанием УКК падает незначительно.

Затем было определено оптимальное время вулканизации исследуемых смесей на реометре ODR2000.



Рис. 3 – Реометр ODR2000

Таблица 3 – Вулканизационные характеристики исследуемых композиций

Показатель	Содержание, масс.ч. на 100 масс.ч. каучука									
	ИСХ	P10	P20	P30	P40	P50	P60	P70	P80	P90
ML, дН·м	6,62	4,98	4,9	5,08	4,21	4,24	4,02	3,90	4,01	3,62
MN, дН·м	38,87	33,68	33,39	34,51	30,75	34,18	29,58	27,45	26,58	25,50
ΔS , дН·м	32,25	28,70	28,49	29,43	26,54	29,94	25,56	23,55	22,57	21,88
ts2, мин	1,66	2,24	2,06	2,06	2,16	2,05	2,30	2,22	2,32	2,41
t90, мин	4,33	7,37	8,42	7,99	8,00	7,54	7,92	5,31	5,74	6,02
Rh, дН·м/мин	28,87	20,96	18,81	19,27	13,4	15,25	10,96	11,99	10,80	9,90

Примечание:

- минимальный крутящий момент ML, определяющий минимальную вязкость резиновой смеси, дН·м;
- максимальный крутящий момент MN, определяющий жесткость резины, дН·м;
- время подвулканизации ts2, мин;
- время достижения оптимальной степени вулканизации t90, мин;
- скорость вулканизации Rh, дН·м/мин;
- разница между максимальным и минимальным крутящим моментами ΔS , дН·м, показывающая плотность поперечного сшивания.



Рез.смесь ИСХ

Описание:

Метод подготовки: - None -

Метод старения: - None -

N заказа: 1

N заправки:

N испыт.: 1

Код испытания: 41005 Описание: Базовый режим-реометр

ISO 3417

Переменная	Значение	Единица	Ниж.доп.	Верх.доп.
Test temp		°C		
Test time		min		
ML	6.62	dNm		
MH	38.87	dNm		
tMH	29.96	min		
ts2	1.66	min		
t50	2.40	min		
t90	4.33	min		
Rh	26.87	dNm/min		
nS	32.25	dNm		
tRh	2.34	min		
tR2				
MachineID	ODRB			

Дата испытания	15.03.2022 13:35 ZS
Разбраковал	
Версия допусков	0
Допуски	Не найден
Замеч. о допусках 1	
Замеч. о допусках 2	
Замечание 1	
Замечание 2	
Дата выработки	15.03.2022
Изготовитель	
Послед.изменение	15.03.2022 ZS

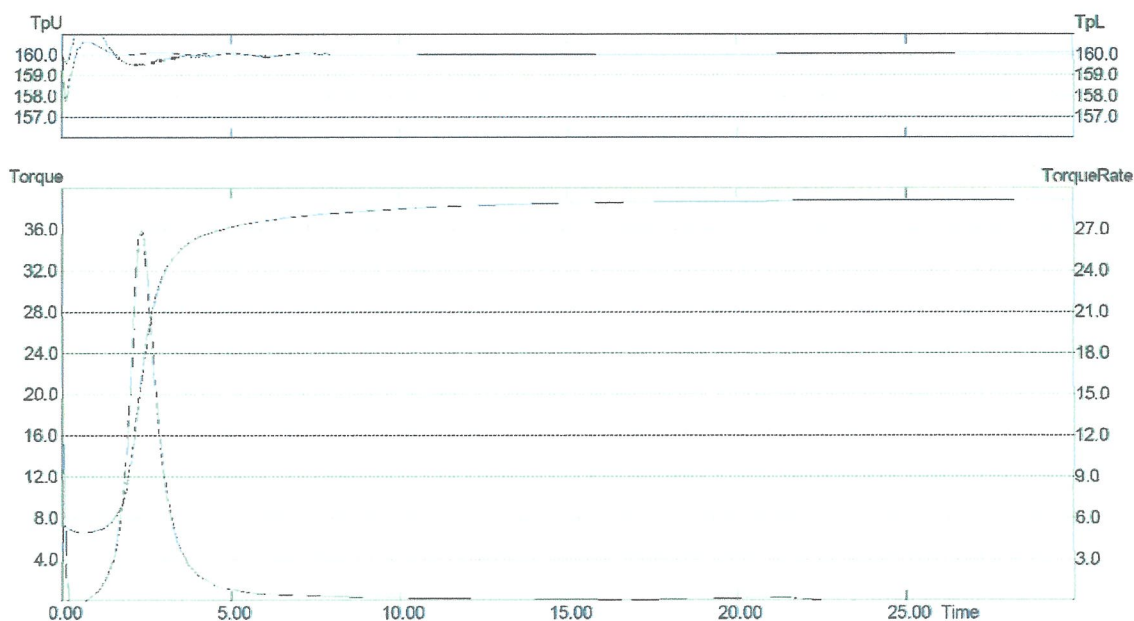
Статус: **Испытано**

Рис. 4 – Кинетика вулканизации исходной резины



Рез.смесь 10М.Ч.РШ

Описание:

Метод подготовки: - None -

Метод старения: - None -

N заказа: 1

N заправки:

N испыт.: 1

Код испытания: 41005 Описание: Базовый режим-реометр

ISO 3417

Переменная	Значение	Единица	Ниж. доп.	Верх. доп.
Test temp		°C		
Test time		min		
ML	4.98	dNm		
MH	33.68	dNm		
tMH	27.82	min		
ts2	2.24	min		
t50	3.04	min		
t90	7.37	min		
Rh	20.96	dNm/min		
лS	28.70	dNm		
tRh	2.93	min		
tR2				
MachineID	ODRB			

Дата испытания	15.03.2022 12:25 ZS
Разбраковал	
Версия допусков	0
Допуски	Не найден
Замеч. о допусках 1	
Замеч. о допусках 2	
Замечание 1	
Замечание 2	
Дата выработки	15.03.2022
Изготовитель	
Послед. изменение	15.03.2022 ZS

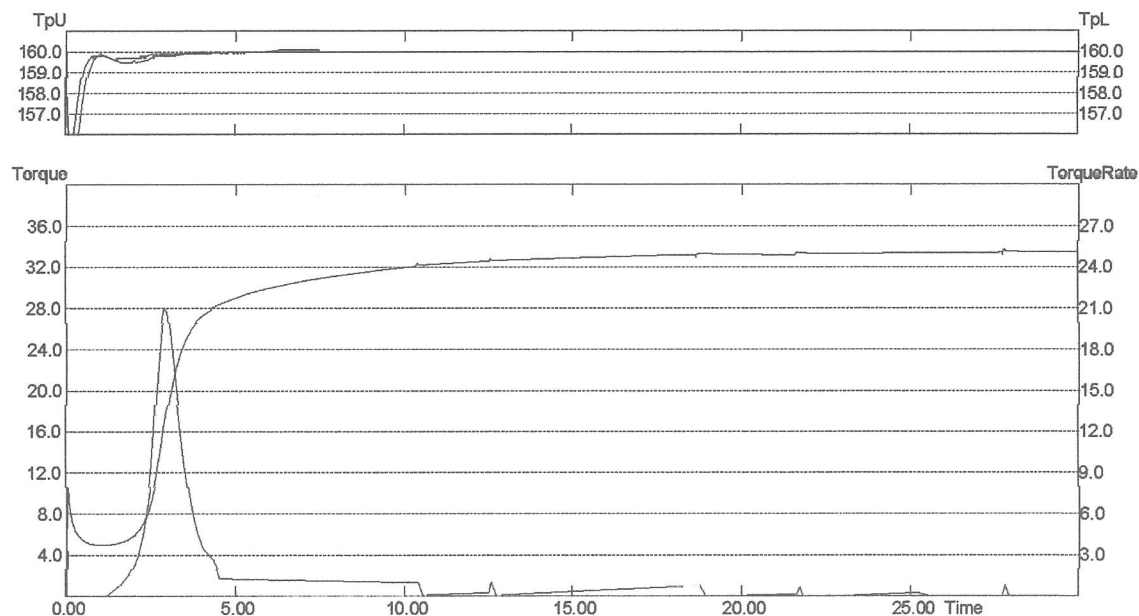
Статус: **Испытано**

Рис. 5 – Кинетика вулканизации образца P10



Рез.смесь 20М.Ч.ПШ

Описание:

Метод подготовки: - None -

Метод старения: - None -

N заказа: 1

N заправки:

N испыт.: 1

Код испытания: 41005 Описание: Базовый режим-реометр

ISO 3417

Переменная	Значение	Единица	Ниж.доп.	Верх.доп.
Test temp		°C		
Test time		min		
ML	4.90	dNm		
MH	33.39	dNm		
tMH	22.30	min		
ts2	2.06	min		
t50	2.93	min		
t90	8.42	min		
Rh	18.81	dNm/min		
лS	28.49	dNm		
tRh	2.77	min		
tR2				
MachineID	ODRB			

Дата испытания	15.03.2022 14:41 ZS
Разработал	
Версия допусков	0
Допуски	Не найден
Замеч. о допусках 1	
Замеч. о допусках 2	
Замечание 1	
Замечание 2	
Дата выработки	15.03.2022
Изготовитель	
Послед. изменение	15.03.2022 ZS

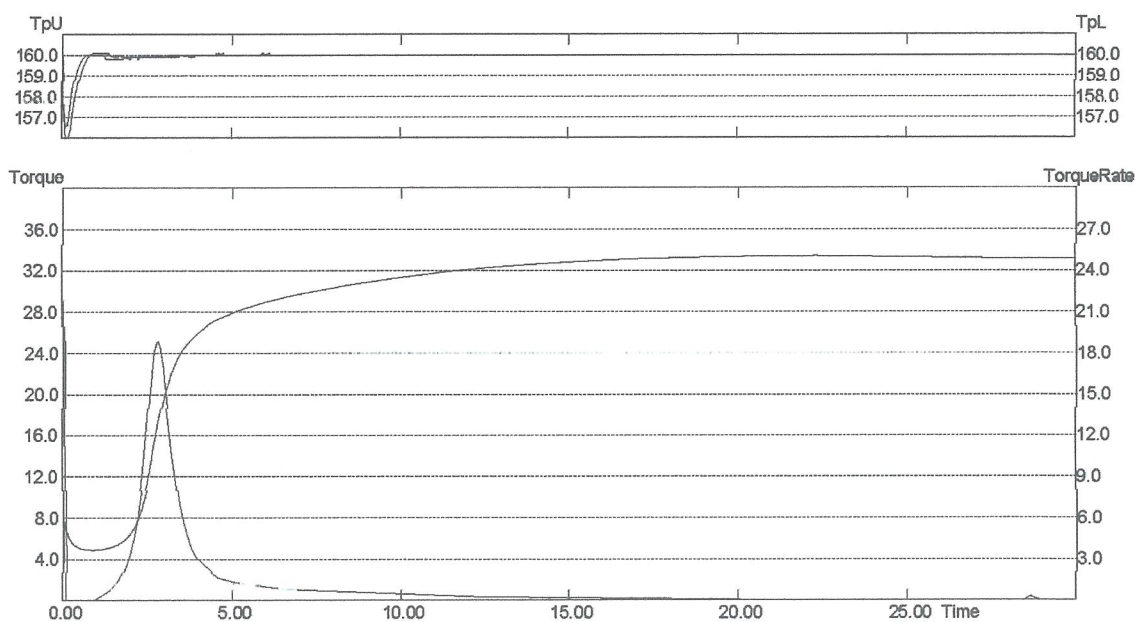
Статус: **Испытано**

Рис. 6 – Кинетика вулканизации образца P20



Рез.смесь 30М.Ч.ПШ

Описание:

Метод подготовки: - None -

Метод старения: - None -

N заказа: 1

N заправки:

N испыт.: 1

Код испытания: 41005 Описание: Базовый режим-реометр

ISO 3417

Переменная	Значение	Единица	Ниж.доп.	Верх.доп.
Test temp		°C		
Test time		min		
ML	5.08	dNm		
MH	34.51	dNm		
tMH	17.36	min		
ts2	2.06	min		
t50	2.95	min		
t90	7.99	min		
Rh	19.27	dNm/min		
лS	29.43	dNm		
tRh	2.79	min		
tR2				
MachineID	ODRB			

Дата испытания	15.03.2022 14:08 ZS
Разработал	
Версия допусков	0
Допуски	Не найден
Замеч. о допусках 1	
Замеч. о допусках 2	
Замечание 1	
Замечание 2	
Дата выработки	15.03.2022
Изготовитель	
Послед. изменение	15.03.2022 ZS

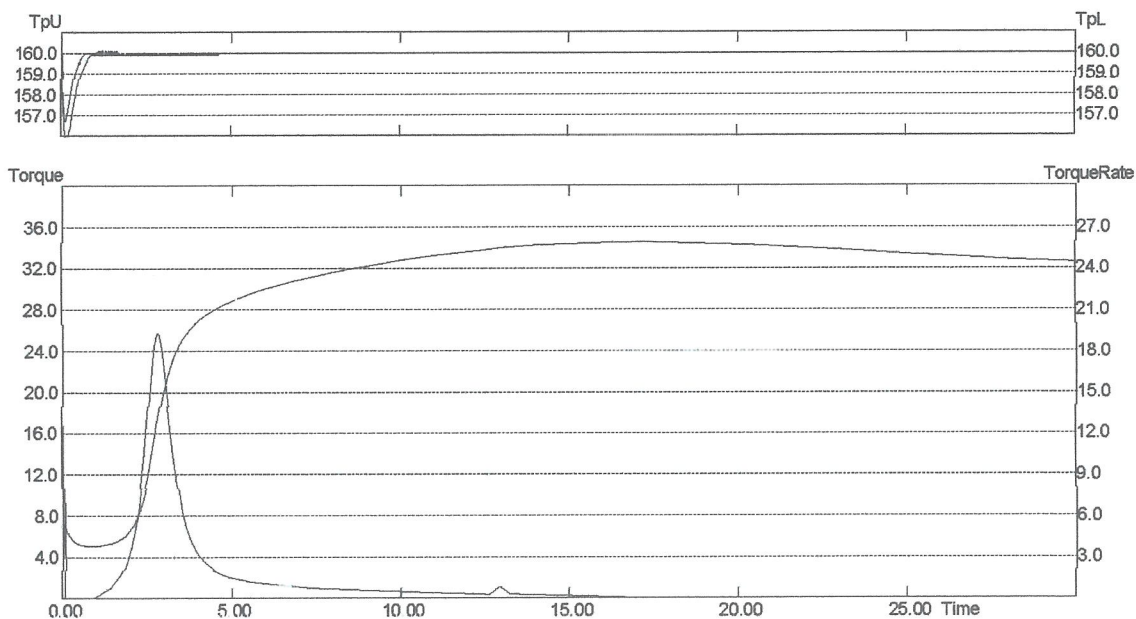
Статус: **Испытано**

Рис. 7 – Кинетика вулканизации образца Р30



Рез.смесь 40М.Ч.РШ

Описание:

Метод подготовки: - None -

Метод старения: - None -

N заказа: 1

N заправки:

N испыт.: 1

Код испытания: 41005 Описание: Базовый режим-реометр

ISO 3417

Переменная	Значение	Единица	Ниж. доп.	Верх. доп.
Test temp		°C		
Test time		min		
ML	4.21	dNm		
MH	30.75	dNm		
tMH	15.10	min		
ts2	2.16	min		
t50	3.27	min		
t90	8.00	min		
Rh	13.40	dNm/min		
пS	26.54	dNm		
tRh	3.02	min		
tR2	24.05			
MachinelD	ODRB			

Дата испытания	15.03.2022 13:01 ZS
Разбраковал	
Версия допусков	0
Допуски	Не найден
Замеч. о допусках 1	
Замеч. о допусках 2	
Замечание 1	
Замечание 2	
Дата выработки	15.03.2022
Изготовитель	
Послед. изменение	15.03.2022 ZS

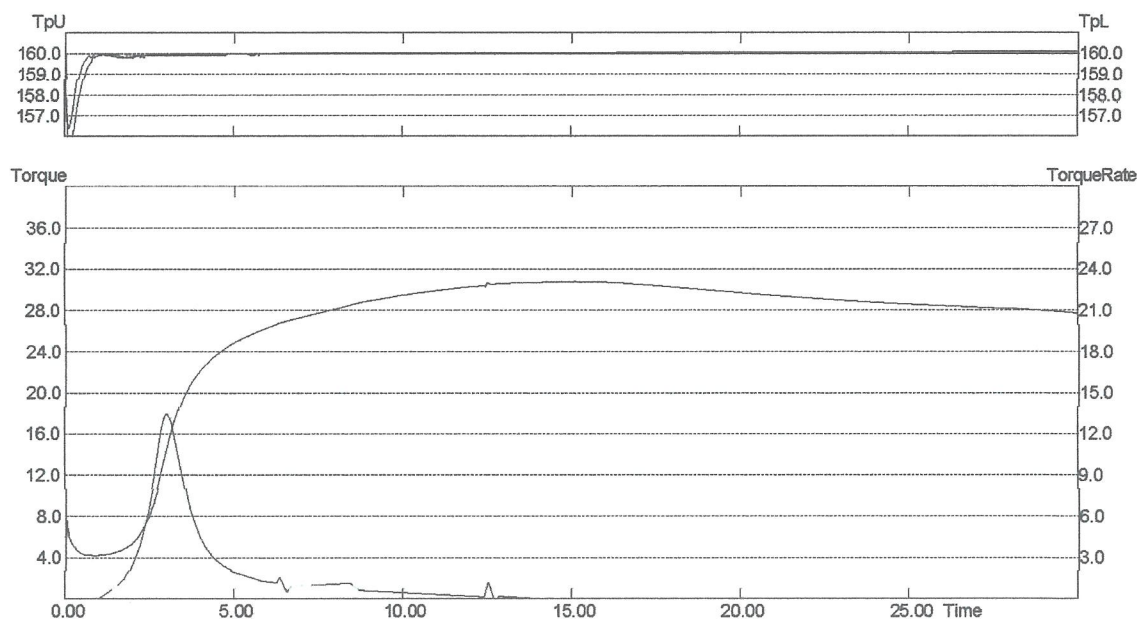
Статус: **Испытано**

Рис. 8 – Кинетика вулканизации образца Р40



Рез.смесь 50М. Ч.РШ*

Описание:

Метод подготовки: - None -

Метод старения: - None -

N заказа:

N заправки:

N испыт.: 1

Код испытания: 41005 Описание: Базовый режим-реометр

ISO 3417

Переменная	Значение	Единица	Ниж. доп.	Верх. доп.
Test temp		°C		
Test time		min		
ML	4.24	dNm		
MH	34.18	dNm		
tMH	13.04	min		
ts2	2.05	min		
t50	3.30	min		
t90	7.54	min		
Rh	15.25	dNm/min		
nS	29.94	dNm		
tRh	3.17	min		
tR2	23.16			
MachineID	ODRB			

Дата испытания	14.03.2022 12:36 ZS
Разработчик	
Версия допусков	0
Допуски	Не найден
Замеч. о допусках 1	
Замеч. о допусках 2	
Замечание 1	
Замечание 2	
Дата выработки	14.03.2022
Изготовитель	
Послед. изменение	14.03.2022 ZS

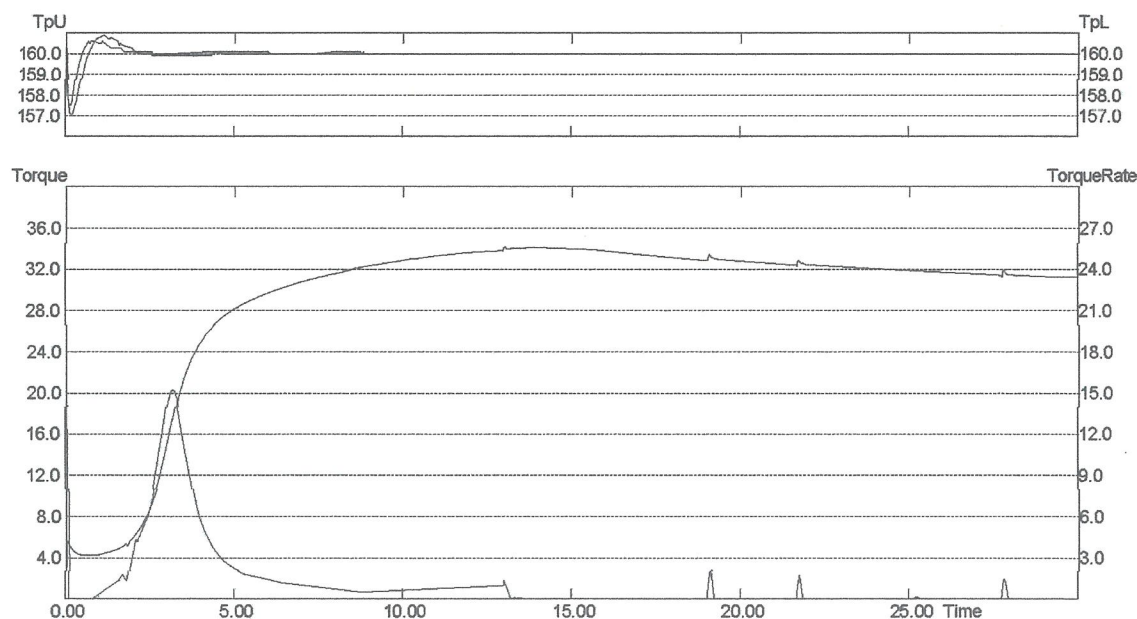
Статус: **Испытано**

Рис. 9 – Кинетика вулканизации образца P50



Рез.смесь 60М.Ч.РШ

Описание:

Метод подготовки: - None -

Метод старения: - None -

N заказа:

N заправки:

N испыт.: 1

Код испытания: 41005 Описание: Базовый режим-реометр

ISO 3417

Переменная	Значение	Единица	Ниж.доп.	Верх.доп.
Test temp		°C		
Test time		min		
ML	4.02	dNm		
MH	29.58	dNm		
tMH	12.38	min		
ts2	2.30	min		
t50	3.61	min		
t90	7.92	min		
Rh	10.96	dNm/min		
лS	25.56	dNm		
tRh	3.33	min		
tR2	21.37			
MachineID	ODRB			

Дата испытания	14.03.2022 13:10 ZS
Разбраковал	
Версия допусков	0
Допуски	Не найден
Замеч. о допусках 1	
Замеч. о допусках 2	
Замечание 1	
Замечание 2	
Дата выработки	14.03.2022
Изготовитель	
Послед. изменение	14.03.2022 ZS

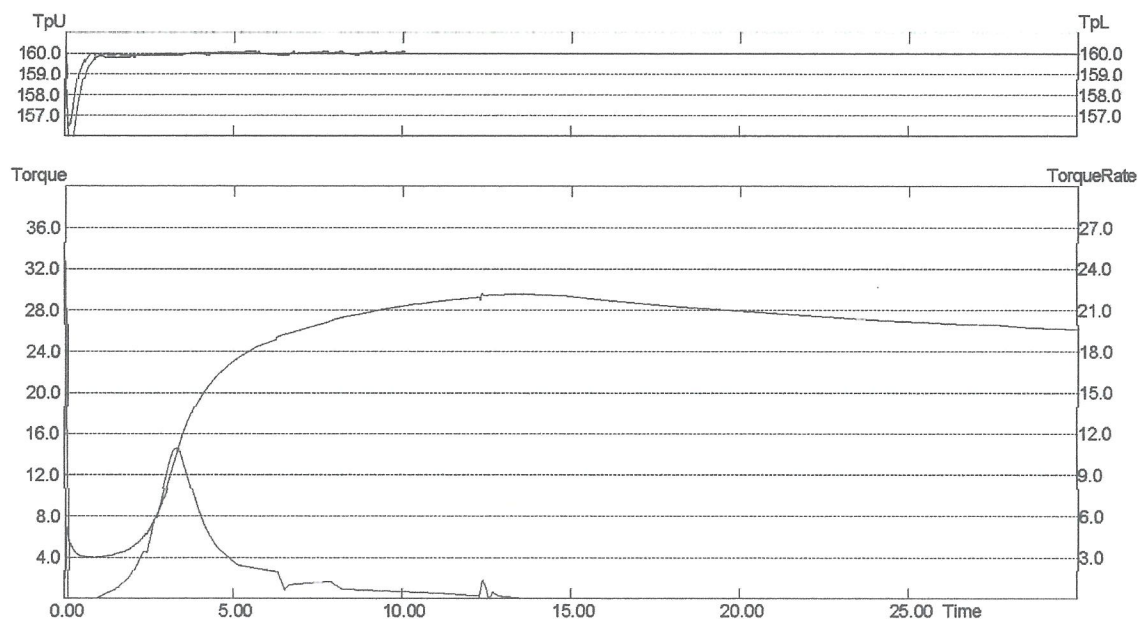
Статус: **Испытано**

Рис. 10 – Кинетика вулканизации образца Р60



Рез.смесь 70М.Ч.РШ

Описание:

Метод подготовки: - None -

Метод старения: - None -

N заказа:

N заправки:

N испыт.: 1

Код испытания: 41005 Описание: Базовый режим-реометр

ISO 3417

Переменная	Значение	Единица	Ниж.доп.	Верх.доп.
Test temp		°C		
Test time		min		
ML	3.90	dNm		
MH	27.45	dNm		
tMH	8.88	min		
ts2	2.22	min		
t50	3.36	min		
t90	5.31	min		
Rh	11.99	dNm/min		
лS	23.55	dNm		
tRh	3.30	min		
tR2	22.52			
MachineID	ODRB			

Дата испытания	14.03.2022 14:18 ZS
Разбраковал	
Версия допусков	0
Допуски	Не найден
Замеч. о допусках 1	
Замеч. о допусках 2	
Замечание 1	
Замечание 2	
Дата выработки	14.03.2022
Изготовитель	
Послед. изменение	14.03.2022 ZS

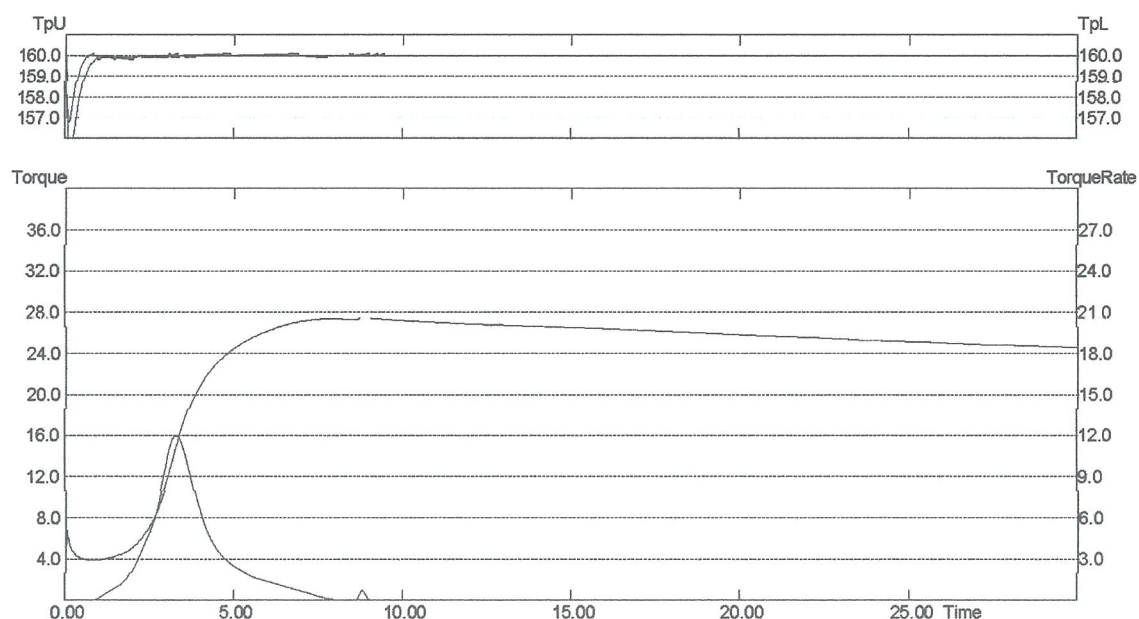
Статус: **Испытано**

Рис. 11 – Кинетика вулканизации образца P70



Рез.смесь 80М.Ч.РШ

Описание:

Метод подготовки: - None -

Метод старения: - None -

N заказа:

N заправки:

N испыт.: 1

Код испытания: 41005 Описание: Базовый режим-реометр

ISO 3417

Переменная	Значение	Единица	Ниж. доп.	Верх. доп.
Test temp		°C		
Test time		min		
ML	4.01	dNm		
MH	26.58	dNm		
tMH	8.68	min		
ts2	2.32	min		
t50	3.45	min		
t90	5.74	min		
Rh	10.80	dNm/min		
лS	22.57	dNm		
tRh	3.34	min		
tR2	21.62			
MachineID	ODRB			

Дата испытания	14.03.2022 14:51 ZS
Разбраковал	
Версия допусков	0
Допуски	Не найден
Замеч. о допусках 1	
Замеч. о допусках 2	
Замечание 1	
Замечание 2	
Дата выработки	14.03.2022
Изготовитель	
Послед. изменение	14.03.2022 ZS

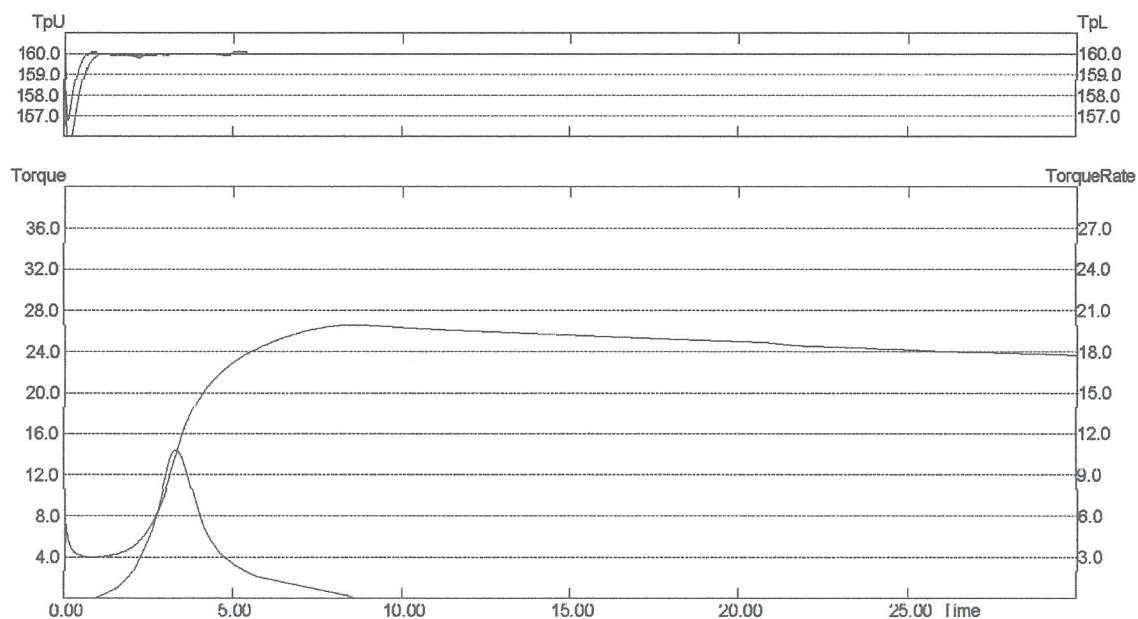
Статус: **Испытано**

Рис. 12 – Кинетика вулканизации образца P80



Рез.смесь 90М.Ч.РШ

Описание:

Метод подготовки: - None -

Метод старения: - None -

N заказа:

N заправки:

N испыт.: 1

Код испытания: 41005 Описание: Базовый режим-реометр

ISO 3417

Переменная	Значение	Единица	Ниж.доп.	Верх.доп.
Test temp		°C		
Test time		min		
ML	3.62	dNm		
MH	25.50	dNm		
tMH	9.02	min		
ts2	2.41	min		
t50	3.57	min		
t90	6.02	min		
Rh	9.90	dNm/min		
лS	21.88	dNm		
tRh	3.45	min		
tR2	22.97			
MachineID	ODRB			

Дата испытания	14.03.2022 13:44 ZS
Разработчик	
Версия допусков	0
Допуски	Не найден
Замеч. о допусках 1	
Замеч. о допусках 2	
Замечание 1	
Замечание 2	
Дата выработки	14.03.2022
Изготовитель	
Послед. изменение	14.03.2022 ZS

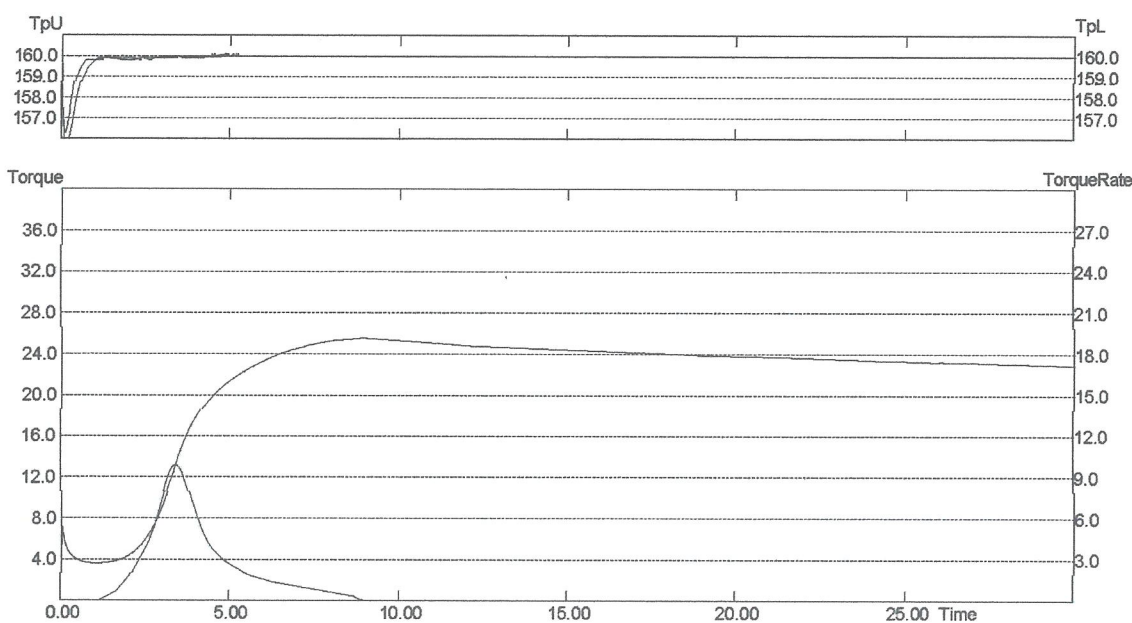
Статус: **Испытано**

Рис. 13 – Кинетика вулканизации образца P90



Из анализа данных, представленных в таблице 3 можно сделать следующие выводы:

- резиновые смеси, наполненные МУМК, имеют в 1,7-3,1 раза меньше минимальную вязкость, что может положительно сказаться на технологические свойства резиновых смесей;
- резиновые смеси, наполненные МУМК, имеют практически одинаковый максимальный крутящий момент, за исключением образцов с полной заменой и 50 % заменой коммерческого техуглерода, что говорит о снижении жесткости резин;
- резиновые смеси, наполненные модифицированным наполнителем, имеют 1,6-2,1 раза меньшую плотность поперечного сшивания, что свидетельствует об образовании полисульфидных связей и может улучшить относительное удлинение при разрыве вулканизатов;
- у экспериментальных смесей в сравнении с исходной время подвулканизации и общее время вулканизации практически не отличаются, за исключением образца с полной заменой коммерческого наполнителя.

В таблице 4 представлены нормы основных физико-механических показателей к вулканизатам на основе промышленной смеси 7-В-14.

Таблица 4 – Нормы основных физико-механических показателей вулканизатов на основе 7-В-14

Условная прочность, МПа не менее	Относительное удлинение, % не менее	Твердость Шор А, улс.ед.	Изменение массы в среде изоктан-толуол, %, не более
9,8	160	70-80	35



Рис. 14 – Тензометр 2020-DC



На следующем этапе исследований, были определены основные упруго-прочностные свойства исследуемых эластомерных композиций на соответствие нормативным показателям. Упруго-прочностные показатели определяли на универсальной испытательной машине Тензометр 2020-ДС по ГОСТ 270-75.

Таблица 5 – Основные упруго-прочностные свойства резин

Образец	До старения		72 ч старения		120 ч старения	
	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа
90 м.ч. Тех.С	289	13,59	103	13,17	92	12,94
10 м.ч. РПП	303	12,09	88	11,98	96	11,96
20 м.ч. РПП	308	10,27	100	9,45	104	11,88
30 м.ч. РПП	303	9,30	95	8,56	103	10,72
40 м.ч. РПП	342	6,80	116	7,51	97	7,93
50 м.ч. РПП	327	6,51	122	7,31	111	8,48
60 м.ч. РПП	326	5,06	126	6,44	117	7,09
70 м.ч. РПП	368	3,66	123	5,39	106	6,24
80 м.ч. РПП	332	3,39	106	4,32	97	4,81
90 м.ч. РПП	267	2,60	93	3,41	86	4,30

Как следует из данных, представленных в таблице 5, замена коммерческого технического углерода на МУМК до 30 масс.ч. обеспечивает получение вулканизатов с требуемым уровнем по прочности по растяжению и с улучшенным до 1,2 раза относительным удлинением при разрыве.



Твердость по Шору А определяли на приборе DIGI-TEST Автомат фирмы Bareiss согласно ГОСТ 263-75.



Рис. 11 – Твердомер DIGI-TEST Автомат

Таблица 6 – Твердость резин по Шор А

Смесь	Твердость, усл.ед. Шор А
исх	63,7
10 м.ч. РШ	60,1
20 м.ч. РШ	60,3
30 м.ч. РШ	58,9
40 м.ч. РШ	58,4
50 м.ч. РШ	57,7
60 м.ч. РШ	57,0
70 м.ч. РШ	55,5
80 м.ч. РШ	53,9
90 м.ч. РШ	51,1

Твердость экспериментальных резин при замене 20 и более массовых частей снижается относительно исходной резины. Поэтому требуется корректировка содержания вулканизирующей группы и пластификатора.

Способность вулканизатов сохранять эластические свойства после старения в сжатом состоянии оценивали по величине относительной остаточной деформации сжатия в соответствии с ГОСТ 9.029-74 (метод А).



Таблица 7 – Относительная остаточная деформация сжатия резин

Смесь	ООДС, %
исх	68,5
10 м.ч. РШ	72,3
20 м.ч. РШ	69,5
30 м.ч. РШ	69,0
40 м.ч. РШ	67,1
50 м.ч. РШ	69,7
60 м.ч. РШ	71,2
70 м.ч. РШ	71,5
80 м.ч. РШ	73,0
90 м.ч. РШ	73,2

Относительная остаточная деформация сжатия для образцов экспериментальных резин находится в пределах погрешности и соответствует исходной резине.

По полученным данным на промышленной смеси типа 7-В-14 при замене коммерческого техуглерода на УКК рекомендуется замена среднеактивного наполнителя типа N-550 до 30 % с корректировкой содержания пластификатора и вулканизирующей группы.

Таким образом, УКК можно рекомендовать в качестве наполнителя резин на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Заведующий кафедрой полимерных композиционных материалов,
доцент, к.т.н.

А.В. Касперович



А.В. Касперович
Специалист по
Кафедра БГТУ
«20» 05 2022 г.

