

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического  
и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

на тему **«Разработка методики анализа каучуков и резиновых смесей  
при помощи прибора РРА-2000»**

Студент В.М.Шевченко  
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Научный В.С.Писарева  
руководитель (И.О. Фамилия) (личная подпись)

Руководитель д.х.н профессор Г.И.Остапенко  
программы (ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная  
подпись)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019г.

**Допустить к защите**  
Заведующий д.х.н профессор Г.И.Остапенко  
кафедрой (ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная  
подпись)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019г.

Тольятти 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1.Технические характеристики анализатора RPA-2000 и его применение в анализе каучуков и резиновых смесей .....	7
1.1. Общий принцип работы анализатора RPA-2000.....	12
1.2 Сравнение RPA-2000 с другими анализаторами каучуков и резиновых смесей.....	12
1.3. Физический смысл факторов, составляющих измерения на RPA-2000.....	14
1.4Возможные испытания, реализуемые на RPA-2000 .....	15
2. Исследование изменения пласто-эластических и релаксационных свойств бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 , произведенных в 2017 и 2018 гг.....	23
2.1 Основные показатели, характеризующие пласто-эластические и релаксационные свойства каучуков и методы их определения.....	23
2.2 Результат исследований пласто-эластических и релаксационных свойств каучука марки СКМС 30 АРКМ-15 2017 и 2018 гг. выпуска.....	24
2.3 Результат исследований пласто-эластических и релаксационных свойств каучука марки БСК-1502 2017 и 2018 гг. выпуска.....	29
3.Исследование пласто-эластических и релаксационных характеристик бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502, выпущенных в различных производственных условиях.....	48
4. Разработка методики оценки молекулярно-массового распределения в бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502	

с применением анализатора RPA-2000.....	69
4.1 Подбор оптимального режима частот для исследования молекулярно-массового распределения в бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуках марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 на RPA-2000.....	69
4.2 Расчет метрологических характеристик для оценки молекулярно-массового распределения в бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуках марки СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 на приборе RPA-2000.....	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	100
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	103

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений промышленного производства в современном мире является синтез полимеров и разработка новых высокотехнологичных материалов на их основе. Среди полимерных групп, ведущее место принадлежит эластомерам, к которым относят каучуки общего и специального назначения, а также термопласты. Эти материалы объединяет – высокая пластичность и гибкость, способность под действием динамической и статической нагрузки изменять свою форму и возвращать ее после прекращения воздействия.

Каучуки являются основным материалом при производстве резин, и резинотехнических изделий (РТИ) для автомобилестроения и машиностроения, антифрикционных асбестотехнических изделий и клеев, а также обуви, одежды, могут применяться в пищевой промышленности и медицине. [1]

Актуальность: Промышленное производство и использование эластомеров с каждым годом набирает обороты. В эпоху жесткой конкуренции потребитель требует от продукции, соответствия мировым стандартам качества. Для того, чтобы быть конкурентоспособным, минимизировать экономические потери, не терять ведущие позиции на рынке производителю необходима эффективная и надежная система контроля качества, показывающая не только отклонения в свойствах материала от стандартов, установленных ГОСТами и техническими регламентами, но и способная предсказывать его технологические и технические свойства, то есть поведение материала при его переработке.

Основным параметром, характеризующие качество каучуковой продукции в рамках технологических регламентов является вязкость по Муни. Тем не менее в последнее время все чаще производителям каучуков приходят претензии со стороны потребителей данного материала в резинотехнической сфере о том, что каучук довольно плохо перерабатывается,

наблюдаются проблемы с вводом ингредиентов, залипания материала на поверхности оборудования. Хотя показатель вязкость по Муни, описывающий пласто-эластические свойства каучука и критерии, характеризующие вулканизационные характеристики резиновых смесей и упруго-прочностные свойства вулканизатов входят в пределы норм, установленных техническими условиями. Эта тенденция обуславливает необходимость расширения перечня параметров оценки качества каучуковой продукции. Особенно данная проблема актуальна для каучуков эмульсионной полимеризации марки СКМС-30АРКМ15 и БСК-1502.

Одним из свойств каучуков, характеризующим его потребительские свойства является молекулярно-массовое распределение. Одним из способов его определения является гельпроникающая хроматография, но метод требует значительных затрат времени на подготовку образцов и прибора к испытанию и на проведение самого анализа. [20]

Компания ALPHA TECHNOLOGIES предлагает новое оборудование для оценки свойств полимеров, среди которого анализатор RPA-2000, который разработчики позиционируют, как самое современное средство для исследования свойств полимеров и композиций на их основе, позволяющее в кратчайшие сроки провести анализ, в том числе и по оценке молекулярно-массового распределения в каучуках.

Цель: разработать методику оценки молекулярно-массового распределения в бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуках марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 для своевременного выявления некачественной продукции.

Задачи:

1. Изучить принцип работы прибора RPA-2000, основные технические характеристики оборудования;

2. Проанализировать свод данных по оценке пласто-эластических и релаксационных характеристик каучуков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 за 2017 г.

3. Провести мониторинг пласто-эластических и релаксационных характеристик каучуков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 за 2018 г.

4. Выполнить сравнительный анализ изменения пласто-эластических и релаксационных характеристик каучуков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 2018 г. Выпуска по сравнению с 2017 г.

5. Провести сравнительный анализ образцов каучука марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502, произведенных в различных технологических условиях.

6. Подобрать оптимальный режим исследования молекулярно-массовых характеристик каучуков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 на приборе РРА-2000.

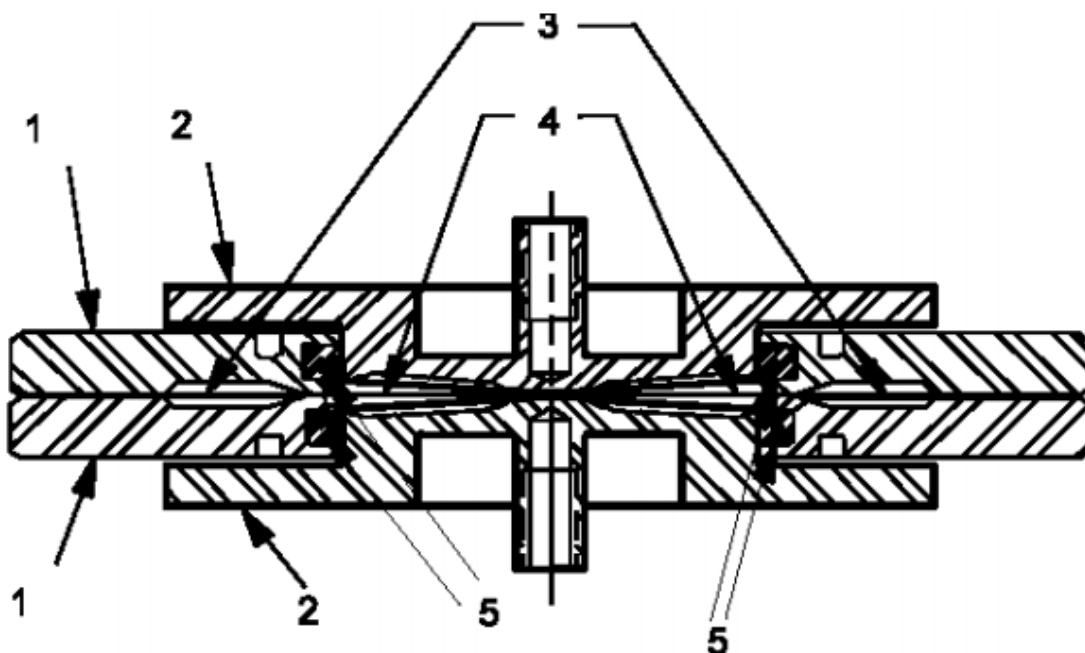
7. Провести расчет метрологических характеристик для разработки методики оценки молекулярно-массовых характеристик каучуков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 на приборе РРА-2000.

# **1.ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНАЛИЗАТОРА RPA-2000 И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ КАУЧУКОВ И РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ**

## **1.1. ОБЩИЙ ПРИНЦИП РАБОТЫ АНАЛИЗАТОРА RPA-2000**

RPA 2000 – это прибор для измерения реологических свойств материала в динамическом режиме нагружения. Он сконструирован специально для испытания вязко-эластических материалов в широком диапазоне температур, напряжений и частоты деформации. RPA 2000 состоит из испытательного прибора, компьютера и программного обеспечения, с помощью которого управляется прибор.[21]

RPA 2000 имеет безроторную испытательную камеру, состоящую из двух биконических полуформ с системой уплотнительных колец. Относительно испытываемого образца эти полуформы раздельны. Образец должен иметь объем от 4 до 6 см<sup>3</sup>, он помещается на нижнюю полуформу и после их смыкания растекается и заполняет испытательную камеру. Избыточный материал (т.е. больше, чем необходимо для заполнения испытательной камеры) выдавится через кольцеобразную щель между полуформами. Когда полуформы сомкнутся полностью, внутри камеры будет образец постоянного объема. В конце испытания полуформы размыкаются, и образец подлежит удалению. Благодаря использованию электродвигателя с цифровым управлением прибор позволяет варьировать частоту и деформацию в широком диапазоне. Нижняя полуформа колеблется с задаваемой оператором амплитудой (деформацией) и частотой и имеет заданную температуру. [2]. На рисунке 1 приведен вид испытательной камеры прибора РПА.



Испытательная камера	
1	Плиты с уплотнительными кольцами
2	Полуформы
3	Канавка для выпрессовки
4	Испытательная камера для образца
5	Уплотнители

Рисунок 1 - Система полуформ прибора РПА2000

Прибор также снабжен системой контроля температуры, принцип работы которой заключается в том, что нагреватели малой массы с цифровым управлением служат для нагрева полуформ с точностью до  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Они позволяют нагреть полуформы быстро. Система принудительного воздушного охлаждения позволяет быстро понизить температуру. Испытание невозможно начать до тех пор, пока компьютер не определит, что заданная температура достигнута и стабилизировалась. [22]

Измерение вязко-эластических свойств в камере прибора RPA-2000, основано на том, что резина при деформировании имеет как пластическую,



так и эластическую составляющую. Эластическая (вязкостная) составляющая пропорциональна скорости деформации. Пластическая деформация пропорциональна величине деформации. Ученые часто в качестве модели пластической составляющей берут цилиндр демпфера, а вязкостной – пружину. Измерение пластической и эластической составляющих реакции каучука или резины на деформацию помогает определить, как они поведут себя в процессе переработки и спрогнозировать свойства конечного изделия. РПА2000 измеряет как пластическую, так и эластическую составляющие. Прибор осуществляет сдвиговое деформирование [3] образца. Электродвигатель специальной конструкции осуществляет циклические колебательные движения нижней полуформы в широком диапазоне частот и амплитуд. В таблице 1 приведена информация о возможных деформациях и частотах.

Таблица 1 – Возможные деформации и частоты, используемые в RPA-2000

Отклонения от указанных параметров может влиять на работу прибора.	Частота (циклов в минуту)	Максимальная скорость сдвига (сек <sup>-1</sup> )
От +0,7% до +1256	0,1 – 20	30
От +0,7% до +628	0,1 – 50	30
От +0,7% до +140	0,1 – 100	30
От +0,7% до +42	0,1 – 500	30
От +0,7% до +14	0,1 – 2000	30

К верхней полуформе присоединен измерительный датчик. Такая конструкция позволяет исключить влияния на результаты испытания «шума» электродвигателя. Датчик измерения крутящего момента измеряет крутящий момент, передаваемый на верхнюю полуформу через образец. Это комплексный крутящий момент  $S^*$ , т.к. он не находится в фазе с

деформацией. РПА2000 с помощью преобразования Фурье разделяет  $S^*$  на эластическую  $S'$  составляющую (находится в фазе с деформацией) и пластическая составляющая  $S''$  (сдвинута на 90 градусов по фазе относительно деформации). РПА2000 также вычисляет  $\text{tg}\delta$  как  $(S''/ S')$ . Он преобразует крутящий момент в модуль сдвига  $G$  путем умножения на соответствующий коэффициент, связанный с геометрическими параметрами полуформ, и делением на деформацию. [23]

Основные технические характеристики RPA-2000 представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Основные технические характеристики RPA-2000

Частота колебаний	0.1 – 2000 циклов/мин с шагом 0.1 (0,0016 – 33,33 Гц)
Амплитуда колебаний	+ 0,05 - + 90,0 градусов ( +0,7 – 1255%)
Конфигурация полуформ	Биконическая
Диапазон температур	40 °С – 230 °С
Возможности по охлаждению	Струей воздуха до 400С
Объем образца	4.5 см <sup>3</sup>
Единицы измерения	Время: сек, мин: сек, мин, ч: мм: сс Крутящий момент: дНм, ф*д, кг*см Модуль: кПа, Мпа, Мдин/см <sup>2</sup> фунт*дюйм <sup>2</sup> Температура: С, А, К Частота: цикл/мин, Гц, рад/сек Деформация: градусы, проценты, рад Скорость сдвига: д/с, рад/сек

Виды испытаний	Изменение частоты в цикле испытания Изменение деформации в цикле испытания Изменение температуры в цикле испытания Определение вулканизационных параметров  Релаксация напряжения
Система нагрева	Прямой нагрев с использованием цифрового контроля
Вывод информации	Принтер: данные в графической и цифровой форме  Файл: цифровые данные  Файл: необработанные данные для переноса
Совместимость файлов	Микрософт Эксель, ASCII, Лотос 1-2-3 версия 5.0
Вес	300 кг – брутто 197 кг – нетто
Размеры	68 x 132 x 76 см
Электрика	100/110/120/130 в + 10%, 56/60 + 3 Гц, 15 А однофазный  200/220/240/260 в + 10%, 56/60 + 3 Гц, 7,5 А однофазный
Воздух	550 кПа
Спецификация по установке	Категория установки II  Степень загрязненности I
Уровень шума	Охлаждение (защитная шторка поднята) 84 дцб

## **1.2. СРАВНЕНИЕ RPA-2000 С ДРУГИМИ АНАЛИЗАТОРАМИ КАУЧУКОВ И РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ**

В настоящее время в промышленности синтетического каучука для оценки реологических и реометрических свойств полимеров применяют вискозиметр Муни и безроторный виброреометр.

Вискозиметр Муни приспособлен для оценки свойств полимеров, так и резиновых смесей на их основе. Вязкость по Муни является одним из основных показателей качества каучука. Однако каучук с одинаковой вязкостью по Муни может при переработке иметь различную технологичность. Вязкость по Муни изменяется при изменении среднего молекулярного веса и не изменяется при изменении молекулярно-массового распределения и разветвленности полимерной цепи. А эти два параметра существенно изменяют релаксационные свойства полимера, которые связаны с его технологическими свойствами.[24]

Существует взаимосвязь между динамической вязкостью с RPA 2000 или, другими словами, жесткостью (измеренной при низкой деформации и скорости сдвига) и вязкостью по Муни. [4]

RPA использует принцип колебаний при испытании, а вискозиметр Муни - сдвиг с постоянной скоростью. Можно ожидать некоторых вариаций в корреляционной зависимости, связанных с особенностями структуры каучуков. [25]

RPA более чувствителен к реальным изменениям в свойствах каучуков, чем вязкость по Муни, можно ожидать, что RPA 2000 выявит отличия, которые не будут очевидными при определении вязкости по Муни; это означает, что не стоит ожидать, что корреляция будет безукоризненной.[6]

Безроторный виброреометр применяется для оценки вулканизационных свойств резиновых смесей. Конструктивные особенности данного прибора(более маленькая испытательная камера и отсутствие ротора) позволяют увеличить чувствительность и точность прибора по сравнению с роторным

реометром. Примером безроторного реометра является прибор МДР-2000.В таблице 3 представлено сравнение характеристик прибора РПА-2000 и МДР-2000.[5]

Таблица 3 - Сравнение РПА2000 и МДР2000

Элементы прибора	МДР2000	РПА2000
Полуформы	биконические	Биконические
Температура	40 – 200 <sup>0</sup> С	40 – 230 <sup>0</sup> С
Уплотнительные кольца	Силиконовое (верх)/фторкаучук (низ)	Aflas (верх)/ Aflas (низ)
Принудительно е охлаждение полуформ	Нет	Есть
Деформация	0.2,0.5,1.0 или 3.0 градуса	От 0.05 до 90.00 градусов
Частота	100 циклов в минуту	От 0.1 до 2000.0
Подпрограммы	вулканизация	Вулканизация Испытания при изменяющейся температуре Испытание по времени Изменение частоты в процессе испытания Матрица Изменение деформации в процессе испытания Релаксация напряжения

Недостатками приборов, приведенных выше, является возможность проводить испытания при деформационных условиях, реализуемых в различных технологических процессах. Вискозиметр МУНИ и безроторный виброреометр работают при фиксированных деформациях сдвига и при относительно низких скоростях сдвига. Эти условия могут привести к искажениям в оценке технологических свойств каучуков из-за наличия большого разнообразия в зависимости от вязкости и скорости сдвига.[26]

Недостатками ж РПА-2000, пожалуй, является то, что РПА не может использоваться для испытания резин при температурах ниже 40-50<sup>0</sup>С, т.к. образец усаживается внутри испытательной камеры и может происходить проскальзывание при его динамическом деформировании. РПА также имеет ограничения по частоте (максимум 30Гц).[27]

РПА не имеет возможности проводить испытания резин в условиях, моделирующих условия при сцеплении зоны контакта шины с влажной и сухой дорогой, даже с использованием принципа температурно-временной суперпозиции.

Кроме того, следует отметить, что ни вискозиметр Муни, ни безроторный виброреометр также не способны реализовать эти испытания.

### **1.3. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ФАКТОРОВ, СОСТАВЛЯЮЩИХ ИЗМЕРЕНИЯ НА РПА-2000**

Крутящий момент  $S$  (dNm): Это усилие сдвига (выраженное, как сила\*расстояние), передаваемое на тензодатчик образцом за счет его сдвиговой деформации посредством нижней полуформы (т.е. “чистый” сигнал с тензодатчика)

Действительная часть (эластическая)  $S'$  - это часть комплексного крутящего момента, которая находится в фазе с циклом деформирования. Эта часть дает информацию об эластичности образца.

Мнимая часть (пластическая)  $S''$  - это часть комплексного крутящего момента, которая сдвинута на 90 градусов относительно цикла деформирования. Эта часть дает информацию о пластичности образца.

Комплексный крутящий момент рассчитывается по формуле 1:

$$S^* = [(S')^2 + (S'')^2]^{1/2} \quad (1)$$

Модуль сдвига  $G$  (Мра): -это напряжение сдвига деленное на деформацию сдвига, т.е. = (Кр. момент  $S$  / Деформация) x Константа  $k$  (связана с геометрическими параметрами полуформ РПА). [7]

Эластический модуль сдвига  $G'$  - это часть комплексного динамического модуля сдвига, которая находится в фазе с циклом деформирования. Эта часть дает информацию об эластичности образца. [8]

Пластический модуль  $G''$  это часть комплексного крутящего момента, которая сдвинута на 90 градусов относительно цикла деформирования. Эта часть дает информацию о пластичности образца.[28]

Комплексный модуль рассчитывается по формуле 2:

$$G^* = [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2} \quad (2)$$

#### **1.4. ВОЗМОЖНЫЕ ИСПЫТАНИЯ, РЕАЛИЗУЕМЫЕ НА RPA-2000**

RPA2000 позволяет провести испытания при большом количестве комбинаций температур, деформаций, частоты колебаний, продолжительности испытания. Каждый режим испытания (конфигурация) имеет своё название типа испытания и названия (имени) испытания. Используя заставку «конфигурирование» можно создать новый режим испытания. Единожды задав режим испытания, его можно сохранить в памяти под новыми названиями типа и имени испытания и использовать потом лишь вызвав его из памяти. Прибор позволяет хранить в памяти компьютера много различных режимов испытания образцов. Сохраняя множество режимов испытания, испытатель должен быть уверен, что каждый из них реально выполним на приборе и может дать ему результаты испытания.[29]

Разработчики дают следующие рекомендации по формированию режимов испытаний:

Небольшие изменения частоты оказывают малое влияние на свойства

Полезно использовать логарифмическую последовательность:

0.1, 0.3, 1, 3, 10, 30 Hz

0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30 Hz

Деформация в диапазоне 5-20% является обычно наилучшей.

Деформация должна быть достаточно велика, чтобы дать “хороший” сигнал с тензодатчика (предпочтительно  $>0.5dNm$ ) при низких частотах. Температура обычно 100С.

Понижение температуры может быть полезным с точки зрения повышения величины сигнала с тензодатчика.

Несколько значений температуры можно использовать, чтобы охватить больший диапазон частот (температурно-временная суперпозиция)

Рекомендации по изменению деформации (сырые смеси):

Полезно использовать логарифмическую последовательность 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 % (сырые смеси)

Низкая частота (0.1 Hz) обычно наилучшая. [9]

Может быть полезным иметь большее количество точек в диапазоне 100-1000%, т.к. свойства изменяются значительно в этой области

Режим для определения длинноцепной разветвленности (ДЦР) осуществляется по методу варьирования деформации. Суть метода заключается в том, что различные по длине молекулы по-разному отзываются на различные деформации.[30]

Первый этап испытания – кондиционирование образца в течение 5 минут при температуре  $(100\pm 0,3)^{\circ}C$ , деформации  $\pm 2,8\%$  и частоте 0,5 Гц. Непосредственное испытание при температуре  $(100\pm 0,3)^{\circ}C$ , частоте 0,1 Гц и изменении деформации  $\pm(10,100,150,200,250,300,400,500,600,700)\%$ . В таблице 4 представлен режим испытания ДЦР

Таблица 4 – Режим определения ДЦР на приборе РПА-2000



	Time, min	Temp, °C	Freq, Hz	Angle, %
Ready 00	-	100	-	-
Timed 01	5	100	0,5	2,8
Strain 02	-	100	0,1	10;100;150;200;250;300;400;500;600;700

Измеряемые параметры:  $\Delta \operatorname{tg} \delta$  (700-10)%

При испытании каучука с повышенной степенью ДЦР и широким ММР получают более пологий характер кривой зависимости  $\tan \delta$  от частоты деформации по сравнению с каучуком с низким содержанием ДЦР и узким ММР, который имеет выраженную ниспадающую зависимость  $\tan \delta$  от частоты деформации.

При испытании изопренового и бутилкаучука каучуков СКИ и БК используют более щадящий режим варьирования деформаций, представленный в таблице 6.

Таблица 5 – Режим испытания ДЦР для СКИ и БК

	Time, min	Temp, °C	Freq, Hz	Angle, %
Ready 00	-	100	-	-
Timed 01	5	100	0,5	2,8
Strain 02	12	100	0,1	10;100;150;200;250;300;400;500

За результат испытания принимают параметры:  $\Delta \operatorname{tg} \delta$  (500-10)%

Исследование гелеобразования в каучуках проводят при кондиционирование образца в течение 5 минут при температуре  $(100 \pm 0,3)^{\circ}\text{C}$ , деформации  $\pm 2,8$  % и частоте 0,5 Гц. Испытание исходного каучука при температуре  $(100 \pm 0,3)^{\circ}\text{C}$ , деформации  $\pm 700\%$  и частоте 0,1 Гц. Термомеханическое воздействие в течении 15 минут при температуре  $(200 \pm 0,3)^{\circ}\text{C}$ , деформации  $\pm 450\%$  и частоте 1 Гц. Испытание «состаренного» каучука при температуре  $(100 \pm 0,3)^{\circ}\text{C}$ , деформации 700% и частоте 0,1 Гц. Режим гелеобразования представлен в таблице 6.

Таблица 6– Гелеобразование РПА-2000

	Time, min	Temp, °C	Freq, Hz	Angle, %
Ready 00	-	100	-	-
Delay 01	5	100	0,5	2,8
Freq 02	-	100	0,1	700
Timed 03	15	170	1,0	450
Freq 04	-	100	0,1	700

Высокая деформация приводит к деструкции образца

Параметры:  $\Delta \text{tg}\delta_{700\%}$  (исх-состар), чем больше  $\Delta \text{tg}\delta$  тем больше образец подвержен структурированию ( $\text{tg}\delta_{\text{исх}}$  должно быть больше чем  $\text{tg}\delta_{\text{состар}}$ ) – это не оценка геля, а оценка способности к структурированию.

Также посредством анализатора можно определять термостарение изопренового каучука.

Для этого режима характерно кондиционирование образца в течении 1 минуты при температуре  $(100 \pm 0,3)^{\circ}\text{C}$ . Испытание исходного каучука при температуре  $(100 \pm 0,3)^{\circ}\text{C}$ , деформации 7,0% и изменению частот (0,1;2;20)Гц

Термостарение в течении 10 минут при температуре  $(160 \pm 0,3)^{\circ}\text{C}$ , деформации  $\pm 2,8\%$  и частоте 0,1 Гц. Испытание состаренного каучука при температуре  $(100 \pm 0,3)^{\circ}\text{C}$ , деформации  $\pm 7,0\%$  и частоте (0,1;2,0;20)Гц.

Данный режим представлен в таблице 8.

Таблица 7 – Термостарение

	Time, min	Temp, °C	Freq, Hz	Angle, %
	1	2	3	4
Ready 00	-	100	-	-
	1	2	3	4
Delay 01	5	100	0,5	2,8
Freq 02	-	100	0,1; 2,0; 20,0	7,0
Timed 03	10	150	0,5	2,8
Freq 04	-	100	0,1; 2,0; 20,0	7,0

Параметры:  $k_T = 1/\Delta \text{tg}\delta_{\text{исх}} - 1/\Delta \text{tg}\delta_{\text{сост}}$

Чем больше K, тем хуже – образец больше подвержен деструкции.

Термомеханическое старение изопренового каучука СКИ-3 осуществляется при кондиционировании образца в течение 5 минут при температуре  $(100 \pm 0,3)^\circ\text{C}$ , деформации  $\pm 2,8\%$  и частоте 0,5 Гц. Испытание исходного каучука при температуре  $(100 \pm 0,3)^\circ\text{C}$ , деформации  $\pm 7,0\%$  и частоте (0,1;2,0;20)Гц. Термомеханическое воздействие в течении 10 минут при температуре  $(160 \pm 0,3)^\circ\text{C}$  деформации  $\pm 450\%$  и частоте 1 Гц. Испытание состаренного каучука при температуре  $(100 \pm 0,3)^\circ\text{C}$ , деформации  $\pm 7,0\%$  и частоте (0,1;2,0;20)Гц. Данный режим представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Термомеханическое старение

	Time, min	Temp, $^\circ\text{C}$	Freq, Hz	Angle, %
Ready 00	-	100	-	-
Delay 01	5	100	0,5	2,8
Freq 02	-	100	0,1; 2,0; 20,0	7,0
Timed 03	10	120	1,0	450
Freq 04	-	100	0,1; 2,0; 20,0	7,0

Параметры:  $k_{\text{TM}} = 1/\Delta \text{tg} \delta_{\text{исх}} - 1/\Delta \text{tg} \delta_{\text{сост}}$

Термостарение СКИ-3С

HaRPA-2000 можно исследовать свойства не только каучуков, но и резиновых смесей. Режим испытания резиновых смесей отражен в таблице 9.

Таблица 9 – Режим испытания резиновых смесей для определения «Эффекта Пейна»

	Time, min	Temp, $^\circ\text{C}$	Freq, Hz	Angle, %
Ready 00	-	100	-	-
Strain 01	-	100	0,1	1;2;3;5;10;20;30;50;100

Параметры:  $G'_{2\%}$ ,  $\Delta G'_{(2-30)\%}$ ,

Теплообразование: Модуль потерь  $G''$  или  $\text{TanD}$  при 10%, 10Гц, 50-70 $^\circ\text{C}$ . Эти параметры определяют природу адсорбции энергии материалом.

Высокая скорость качения:

При 180 км/ч шина вращается с частотой примерно 25Гц, а деформация в пятне контакта может происходить с частотой  $\sim 200$ Гц. Температура в шине может достигать 100 $^\circ\text{C}$ .

РПА может проводить испытания при условиях, которые моделируют реальные условия при эксплуатации шин в случае её прямолинейного движения. Низкая температура (т.е. 80<sup>0</sup>С) может быть использована для моделирования высокой частоты деформации. Параметрами, связанными с теплообразованием (гистерезис) и сопротивлением качению, являются G'' и TanD. [5]

РПА не может проводить испытания при условиях моделирующих деформацию с высокой частотой, которая происходит в пятне контакта шины при отклонениях от прямолинейного качения (т.е. угловой поворот, торможение, скольжение)

Вулканизационные параметры резиновых смесей определяли по ASTM D 6601-02 при температуре (160±0,3)<sup>0</sup>С, деформации ±0,50 и частоте 1,67 Гц. Режим испытания вулканизатов представлен в таблице 10.

Таблица 10- Режим испытания вулканизатов

	Time, min	Temp, <sup>0</sup> С	Freq, Hz	Angle,%
Ready 00	-	180	-	-
Cure 01	8	180	1,7	2,8
Strain 01	-	60	10	1;2;5;10;20 1;2;5;10;20

При деформации резины происходит поглощение механической энергии, затраченной на деформацию. В результате, механическая энергия, затраченная на деформацию оказывается больше, чем работа, затраченная на деформацию образца. Часть механической энергии переходит в тепло, что приводит к нагреванию резины и, следовательно, чем больше значение G''<sub>10%</sub> при втором нагружении, тем больше теплообразование.

$\Delta \text{tg}\delta_{10\%}$  или  $\text{tg}\delta_{10\%}$ , при втором нагружении – гистерезис, чем больше  $\Delta \text{tg}\delta_{10\%}$ , тем больше гистерезис

Также РПА предлагает подпрограмму по исследованию релаксации напряжения в полимерах - Stress Relaxation

Есть два пути для того, чтобы заставить систему измерять динамические свойства: синусоидальное нагружение или пошаговое

нагружение. В РПА способом воздействия является деформация, системой - биконический образец полимерного материала, выходной сигнал – крутящий момент. РПА предоставляет возможность задавать синусоидальную деформацию образца с различной амплитудой и частотой и измерять величину и фазу изменяющегося по синусоидальному закону крутящего момента. Другим путём измерения динамических свойств является однократное нагружение образца и измерение отклика на воздействие путем отслеживания крутящего момента.[10] Это называется релаксация напряжения (Stress Relaxation) Подпрограмма Stress Relaxation отличается от других подпрограмм, которые измеряют динамический крутящий момент, являющийся результатом динамического деформирования образца по синусоидальному закону. Подпрограмма «релаксация напряжения» измеряет абсолютное значение крутящего момента (напряжение), являющегося откликом на однократное нагружение. Подпрограмма «релаксация напряжения» состоит из трёх частей: предварительный прогрев, этап нагружения, релаксация. Время предварительного прогрева – это задержка перед тем, как образец будет деформирован за счет поворота нижней полуформы. В течение этого времени температура в образце стабилизируется и происходит релаксация (спад) напряжения в образце, возникших в результате его деформирования при закрывании испытательной камеры. Деформация в РПА – это величина угла поворота полуформы. Она может быть положительной или отрицательной. Влияние этой деформации измеряется и суммируется (накапливается) в течение испытания. После каждого шага нагружения, полуформа возвращается в исходное (центральное) положение. На пример, испытатель запускает режим испытания со следующими параметрами:

Вулканизация при частоте колебаний 100 циклов в минуту, амплитуда 0,5 градуса, температура 180 0С, продолжительность 10 минут.

Релаксация напряжения - отклонение полуформы на 1 градус на 2 минуты

Изменение частоты в цикле -  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $A = 0,5$  градуса при частотах 10, 100, 1000 циклов в минуту.

В течение выполнения подпрограммы «вулканизация» нижняя полуформа колеблется с амплитудой + 0,5 градуса от центрального положения. В течение выполнения подпрограммы «релаксация напряжения» полуформа отклоняется от центрального положения на плюс 1 градус и останавливается в этой позиции. Подпрограмма «изменение частоты в цикле испытания» центральным положением полуформы уже считает +1 градус, так что полуформа колеблется с амплитудой от 0,5 до 1,5 градусов относительно центрального положения. После завершения испытания, когда полуформы разомкнутся, нижняя полуформа возвращается в своё исходное (центральное) положение перед следующим испытанием. Релаксация – это промежуток времени, который взят для измерения изменения крутящего момента после нагружения образца. Нулевое время определяется как момент, когда полуформа отклонилась на заданный оператором угол. Испытание завершается, когда истечет время релаксации или когда значение крутящего момента упадет до заданного значения (порога).[11] Этот порог задается для того, чтобы прекратить измерения, когда величина крутящего момента упадет до значения, сопоставимого с ошибкой измерения. Так как подпрограмма «релаксация напряжения» измеряет абсолютный крутящий момент (напряжение), то вы должны определить справочную нулевую точку. Нулевое напряжение (нулевая точка) определяется как напряжение непосредственно перед началом отклонения полуформы от своего центрального положения. В связи с тем, что нижняя полуформа не имеет нулевой массы, операция деформации в действительности является линейным ростом угла отклонения от центрального положения; деформация в этом случае не мгновенная. Чтобы отклониться на заданный угол нижней

полуформе требуется как правило 50 миллисекунд. При отклонении на угол больше 15 градусов, продолжительность отклонения может быть больше и зависимость угла отклонения полуформы от времени в этом случае может быть не идеально линейной. В отличие от подпрограммы «изменение частоты в цикле испытания» в данной подпрограмме нет критерия стабильности. Для измерения испытатель может выбрать любой из следующих параметров: [1]

Peak Torque (пиковое значение крутящего момента) Это максимальное значение крутящего момента после отклонения полуформы

Time @ Peak Torque (время и пиковое значение крутящего момента) Это продолжительность спада напряжения от максимального значения

Time @ End (время и конец) Это время в момент окончания спада напряжения. Если испытание заканчивается по достижении порогового значения крутящего момента, то время отличается от величины, получающейся, если испытатель выбрал предыдущий параметр.

S(t) and G(t) – Torque and Modulus at Time (крутящий момент и модуль при заданном времени) Это крутящий момент или модуль, измеренный при заданном времени после начала релаксации. Испытатель может задать до 10 временных точек [15]

Time to Percent Drop (время для спада напряжения) Это время от начала процесса релаксации до достижения крутящим моментом заданного процента от максимального значения. Испытатель задает процент спада, и прибор сообщает время, которое потребовалось для достижения этого значения. Можно задать до пяти таких точек. [12]

Percent Drop at Time. Это процент спада крутящего момента от максимального значения при заданном времени. Испытатель задает время релаксации, и прибор сообщает процент спада крутящего момента. Можно задать до пяти таких точек.

Strain at Time. Это значение напряжения, измеренного в заданные моменты времени. Испытатель может задать до 4-х времен, и прибор сообщит величины напряжения при этих временах. Отметим, что все значения  $S(t)$  относятся к номинальной деформации.

Itorque1, Itorque2, Itorque3. Это величины интегрального значения крутящего момента для каждой из трех задаваемых оператором зон. [13]

Slope1, Slope2, Slope3, Intercept1, Intercept2, Intercept3, R21,R22,R23. Эти величины – угол наклона прямой, величина, отсекаемая прямой на оси X, коэффициент парной корреляции для графика зависимости логарифма крутящего момента от логарифма времени для каждой из трех зон. Эти точки (время, крутящий момент) для каждой из трех зон используются в уравнении:  $\text{Log}(S(t)) = (\text{угол наклона}) * \log t + \log (\text{величина, отсекаемая прямой на оси X})$  Где:  $S(t)$  – крутящий момент, как функция времени  $t$  - время угол наклона, в единицах крутящий момент/секунда Отсекаемый отрезок в единицах крутящего момента  $R$  - регрессионный коэффициент  $G'(w)$ ,  $G''(w)$ ,  $G(w)$ ,  $\text{Tan delta}(w)$  Эти точки получаются за счет преобразования релаксации напряжения в частотный спектр.

Таким образом, RPA-2000 имеет большие возможности для анализа каучуков и резиновых смесей и запрограммировав нужный режим испытания мы можем решить множество задач связанных с исследованием качества выпускаемого продукта.



## 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПЛАСТО-ЭЛАСТИЧЕСКИХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БУТАДИЕН-А-МЕТИЛСТИРОЛЬНЫХ КАУЧКОВ МАРОК СКМС-30АРКМ-15 И БСК-1502, ПРОИЗВЕДЕННЫХ В 2017 И 2018 ГГ.

### 2.1 ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ПЛАСТО-ЭЛАСТИЧЕСКИЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАУЧУКОВ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для оценки изменения пласто-эластических и релаксационных свойств бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуков и установления возможной зависимости между параметрами, характеризующими их, был проведен периодический мониторинг каучуков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 по показателям: «Вязкость по Муни», «Полупериод релаксации», «Площадь под кривой релаксации», «Обрабатываемость», «Молекулярно–массовое распределение». Основные параметры, позволяющие оценить пласто-эластические и релаксационные свойства каучуков представлены в таблице 9.

Таблица 9 - Основные показатели, позволяющие оценить пласто-эластические и релаксационные характеристики каучуков

№	Наименование показателя	НД на испытание	Оборудование для испытания
1.	Вязкость по Муни ( $M_0$ ), ед. Муни.	ГОСТ Р 54552	Вискозиметр MV2000, ф. Alpha Technologies
2.	Полупериод релаксации ( $\tau$ ), сек.	МИ-946-17-ЦЭТ	
3.	Площадь под кривой релаксации (A), М-с	ГОСТ Р 54552	
4.	Обрабатываемость ( $M_{15} - M_{1,5}$ ), ед. Муни.	ASTMD 3346	
5.	Оценка молекулярно–массового распределения ( $1/\Delta t_{g(0,1-20)Гц}$ )	ASTMD 6204	RPA-2000, ф. Alpha Technologies
Оборудование для пробоподготовки: лабораторные вальцы ПД 310 160/160 ф. «Металлист»			

Также следует отметить, что среди представленных в таблице 1 параметров, позволяющих оценить пласто-эластические и релаксационные характеристики каучуков эмульсионной полимеризации в план аналитического контроля качества выпускаемой продукции заложен только показатель «Вязкость по Муни», остальные параметры являются дополнительными характеристиками продукта и не входят в сертификат качества на каучук. [14]

Определение «Вязкости по Муни» в каучуках эмульсионной полимеризации проводилось согласно ГОСТ Р 54552 на образцах, подвергшихся предварительному вальцеванию на лабораторных вальцах при температуре поверхности валков  $(50\pm 5)^{\circ}\text{C}$  и зазоре между валками  $(1,4\pm 0,1)$  мм, установленному при помощи свинцовых пластин соответствующей толщины. Предварительное вальцевание каучука перед проведением испытания необходимо для удаления воздуха и придания однородности структуре образца. Свернутую вдвое пробу каучука пропускают между валками девять раз, а при десятом пропуске ее разворачивают, для того, чтобы не нарушить ориентацию молекул в образце. После кондиционирования вальцованной пробы в течении 30 мин при температуре  $(25\pm 3)^{\circ}\text{C}$  подготавливают образец для испытания, состоящий из двух дисков, общим объемом  $(25\pm 3)\text{см}^3$  при помощи специального вырубного устройства. Определение «Вязкости по Муни» проводят с использованием вискозиметра ротационного типа на большом роторе при температуре в испытательной камере  $(100\pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ . Продолжительность испытания составляет пять минут и включает одну минуту прогрева образца, для того, чтобы приблизить его к условиям, установленным в испытательной камере прибора и четыре минуты непосредственного воздействия на образец, суть которого заключается в том, что полуформы вискозиметра, сжимают образец с определенным усилием и ротор, находящийся в массе каучука вращается в

нем, образец препятствует вращению ротора и величина, оказываемого сопротивления принимается за вязкость. Соответственно, чем больше это сопротивление, тем большей вязкостью характеризуется образец. Величина крутящего момента, зафиксированная на дисплее прибора, по окончании испытания и округленная до целого числа и будет являться «Вязкостью по Муни». Величина «Вязкости по Муни» измеряется в единицах Муни.[15]

Основным условием, искажающим результаты испытания, может стать неправильная пробоподготовка, несоблюдение времени выдержки образца после вальцевания и неправильно установленный температурный режим в испытательной камере вискозиметра. Так же перед проведением анализа необходимо провести проверку «нулевой» точки прибора, для того, чтобы исключить влияние на результат величины трения ротора об уплотнительное кольцо. И провести тестирование стандартных образцов, чтобы сравнить полученное значение, с установленным в паспорте на стандартный образец и убедиться в правильности работы вискозиметра.

Определение «Полупериода релаксации» осуществлялось согласно ГОСТ Р 54552, после определения «Вязкости по Муни» в течении одной минуты после остановки двигателя вискозиметра. Несмотря на то, что после остановки двигателя на образец не оказывается никакого воздействия, вращение ротора в нем не прекращается, так как при вращении в образце возникает не только сдвиговая деформация материала, но и напряжение сдвига. Соответственно чем выше вязкостные характеристики материала, тем большее напряжение сдвига создается и тем сложнее ротору остановиться. Чем больше величина полупериода релаксации, тем более длительное время ротор продолжает совершать вращение и как следствие тем более вязкий материал. Полупериод релаксации рассчитывают по формуле (3):

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{K^2} \quad (3)$$

где  $K$  – константа скорости релаксации крутящего момента,  $\text{с}^{-1/2}$ , определяемая по формуле (4):

$$K = \frac{1}{t} \left( \frac{M_0}{M_\tau} - 1 \right) \quad (4)$$

где  $t$  – время релаксации каучука, с  
 $M_0$  – значение вязкости, полученное при вращающемся роторе по истечении четырех минут испытания, ед. Муни;  
 $M_\tau$  – крутящий момент, измеряемый при отключенном роторе после истечения времени релаксации, ед. Муни.

Так как время релаксации образца каучука после прекращения вращения ротора составляет одну минуту, то можно представить формулу для расчета полупериода релаксации в более простой форме (5):

$$\tau'_{1/2} = \frac{60 \times M_\tau^2}{M_0 - M_\tau^2} \quad (5)$$

За результат испытаний принимают рассчитанную величину показателя полупериода релаксации  $\tau'_{1/2}$  с точностью до единиц первого десятичного разряда.

Площадь под кривой релаксации определяется по результатам испытаний по определению «Вязкости по Муни» и «Полупериода релаксации» согласно ГОСТ Р 54552 и рассчитывается по формуле (6):

$$A = \frac{k}{a+1 \times (t_f - t_0)} \quad (6)$$

Где  $A$  – площадь под кривой релаксации, М-с (единица вязкости по Муни-секунды).

$K$ -константа скорости релаксации крутящего момента,  $\text{с}^{-1/2}$ .

$a$  - тангенс угла наклона кривой релаксации.

$t_f$  – время начала проведения испытания, сек.

$$t_f = \left( \frac{60}{1+a} \right)^2 \quad (7)$$

$t_0$  – общая продолжительность анализа, сек.

$$t_0 = \left( \frac{1}{1+a} \right)^2 \quad (8)$$

Характеристика обрабатываемости материала определяется согласно ASTM D 3346 и представляет собой разность величины «Вязкости по Муни» по истечении пятнадцати минут после начала анализа и величины «Вязкости по Муни» после полутора минут от начала испытания, то есть начала вращения электродвигателя вискозиметра без учета времени, уходящего на прогрев образца. В ASTM D 3346 сказано, что чем более отрицательна полученная величина, тем лучше обрабатываемость каучука. Величина обрабатываемости измеряется в единицах Муни и рассчитывается по формуле (9):

$$O = M_{15} - M_{1,5} \quad (9)$$

Где  $O$  - величина обрабатываемости, ед. Муни.

$M_{15}$  – величина вязкости по Муни по истечении пятнадцати минут с момента запуска электродвигателя вискозиметра, ед. Муни.

$M_{1,5}$  - величина вязкости по Муни по истечении полутора минут с момента запуска электродвигателя вискозиметра, ед. Муни.

Оценка молекулярно-массового распределения осуществлялась в режиме вариации частот в ряду 0,1,0,2,20 Гц, при постоянной деформации сдвига, равной 7,0 %, при температуре в испытательной камере анализатора RPA-2000 - 100<sup>0</sup>С в течении 2 минут, с предварительной релаксацией образца в испытательной камере прибора в течении 5 минут при постоянной частоте 0,5 Гц и деформации сдвига 2,8%. За величину молекулярно-массового распределения принимают обратную разницу тангенсов угла сдвига фаз, измеренных при наибольшей и наименьшей частоте сдвига. Чем больше полученная величина, тем уже молекулярно-массовое распределение в каучуке. Для расчета молекулярно-массового распределения используют формулу (8):

$$M_m = 1/\Delta \text{tg}_{(0,1-20)} \quad (10)$$

Где  $M_m$  – молекулярно-массовое распределение.

$\Delta tg_{(0,1-20)}$  – разность тангенса угла наклона, измеренного при частоте 0,1 Гц и при частоте 20 Гц.

Мониторинг пласто-эластических и релаксационных характеристик бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуков марок СКМС 30 АРКМ-15 и БСК-1502 осуществлялся в течении 2017-2018 гг.

Результаты мониторинга пласто-эластических и релаксационных характеристик бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502, выпущенных в период 2017-2018 гг. представлены в таблицах 10-15.

## **2.2 РЕЗУЛЬТАТ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛАСТО-ЭЛАСТИЧЕСКИХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАУЧУКА МАРКИ СКМС 30 АРКМ-15 2017 И 2018 ГГ. ВЫПУСКА**

Таблица 10 – Пласто-эластические и релаксационные характеристики каучука марки СКМС-30АРКМ-15, выпущенного в течении первого полугодия 2017г.

<b>Дата регистрации пробы</b>	<b>№ образца</b>	<b><math>M_0</math>, ед. Муни</b>	<b><math>\tau</math>, сек</b>	<b>A, М-с</b>	<b><math>1/\Delta tg_{(0,1-20)Гц}</math></b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
04.01	1	52	1,8	659	4,7
08.01	2	53	1,7	669	4,9
14.01	3	50	1,4	594	3,9
20.01	4	50	1,4	579	4,1
22.01	5	53	1,5	643	4,8

25.01	6	50	1,4	594	3,8
29.01	7	51	1,8	651	4,3
03.02	8	50	1,4	574	4,0
10.02	9	52	1,6	642	4,6
14.02	10	51	1,6	633	4,4

Продолжение таблицы 10

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
02.03	11	53	1,7	662	5,0
03.03	12	53	1,8	688	5,1
02.04	13	53	1,8	689	4,8
08.04	14	51	1,4	592	4,2
18.04	15	53	1,6	662	4,7
23.04	16	52	1,5	618	4,5
27.04	17	51	1,4	581	4,2
02.05	18	52	1,5	628	4,7
08.05	19	51	1,7	634	4,3
14.05	20	50	1,5	593	4,0
15.05	21	50	1,6	618	4,1
19.05	22	51	1,6	631	4,3
22.05	23	52	1,8	673	4,6

23.05	24	52	1,7	648	4,5
26.05	25	51	1,8	648	4,4

По результатам таблицы 10 были построены графики изменения пласто-эластических и релаксационных свойств по показателям «Вязкости по Муни», «Полупериода релаксации», «Площади под кривой релаксации» и «Молекулярно массового распределения» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15, выпущенного в течение первого полугодия 2017г. Графики, отражающие эти изменения отображены на рисунке 2-8.

На рисунке 2 представлен график изменение значения параметра «Вязкость по Муни» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15, выпущенного в течение первого полугодия 2017г.



**Рисунок 2 – график изменения значения параметра «Вязкость по Муни» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15, выпущенного в течение первого полугодия 2017г.**

Анализ рисунка 2 показывает, что значение параметра «Вязкость по Муни» для каучуков марки СКМС-30АРКМ-15, выпущенных в первое полугодие 2017 г. находилось в диапазоне (50-53) ед. Муни.



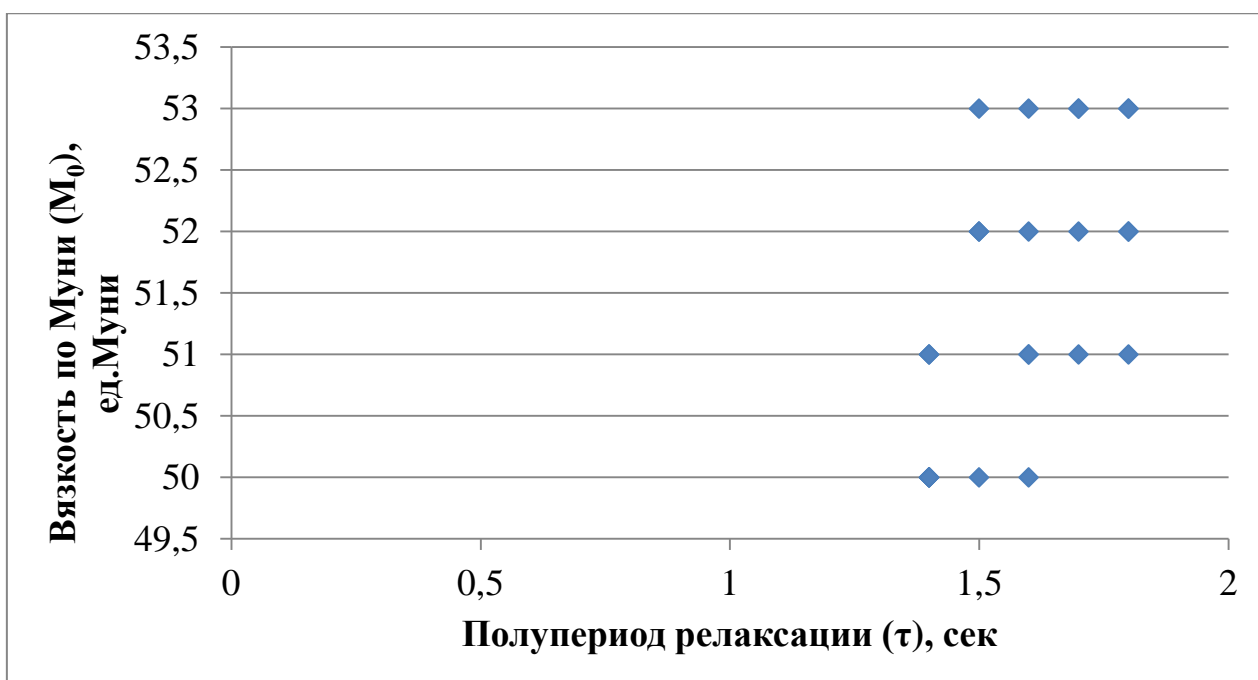
На рисунке 3 показан график изменение значения параметра «Полупериод релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15, выпущенного в течение первого полугодия 2017г.



**Рисунок 3 - график изменение значения параметра «Полупериод релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15, выпущенного в течение первого полугодия 2017г.**

Из рисунка 3 можно сделать вывод, для образцов каучука марки СКМС-30АРКМ-15, выпущенных в первое полугодие 2017 г. величина показателя «Полупериод релаксации» варьировалось в интервале (1,4-1,8) с при величине «Вязкости по Муни» - (50-53) ед. Муни.

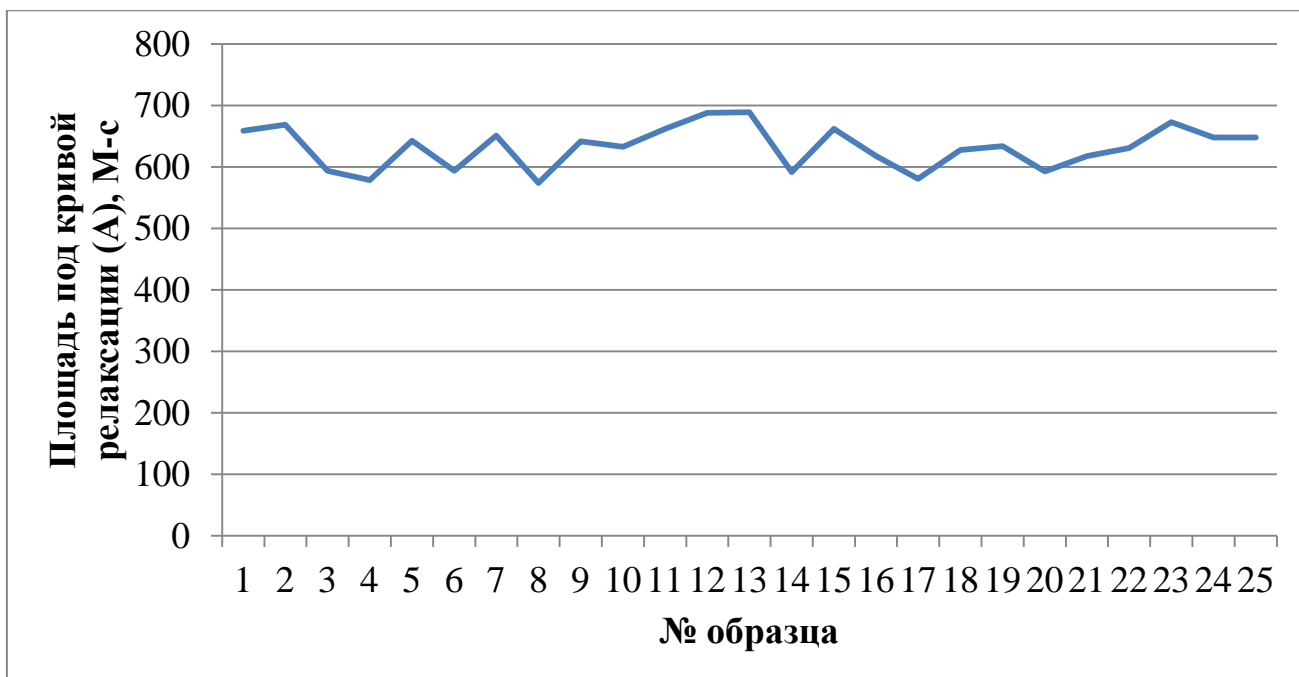
Для того, чтобы установить имеется ли зависимость между параметрами «Вязкость по Муни» и «Полупериод релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 была построена точечная диаграмма взаимосвязи между этими характеристиками, отображенная на рисунке 4.



**Рисунок 4 – Диаграмма, отражающая взаимосвязь между параметрами «Вязкость по Муни» и «Полупериод релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15**

Проанализировав диаграмму, представленную на рисунке 4, можно увидеть, что при значении «Вязкости по Муни», равной 50 ед. Муни, значение «Полупериода релаксации» находится в пределах (1,4-1,6) с. Если показателю «Вязкость по Муни» соответствует величина 51 ед. Муни, то «Полупериод релаксации» будет равен (1,4-1,8) с. Полупериод релаксации варьирует в пределах (1,5-1,8) с. при «Вязкости по Муни», равной 52 ед. Муни. Величине «Вязкости по Муни» - 53 ед. Муни, соответствует значение «Полупериода релаксации» - (1,5-1,8)с. Таким образом, при увеличении величины параметра «Вязкость по Муни» можно отметить, что диапазон, в котором находится полупериод релаксации, сдвигается в сторону больших значений, что свидетельствует о том, что в каучуке усиливается проявление эластических свойств.

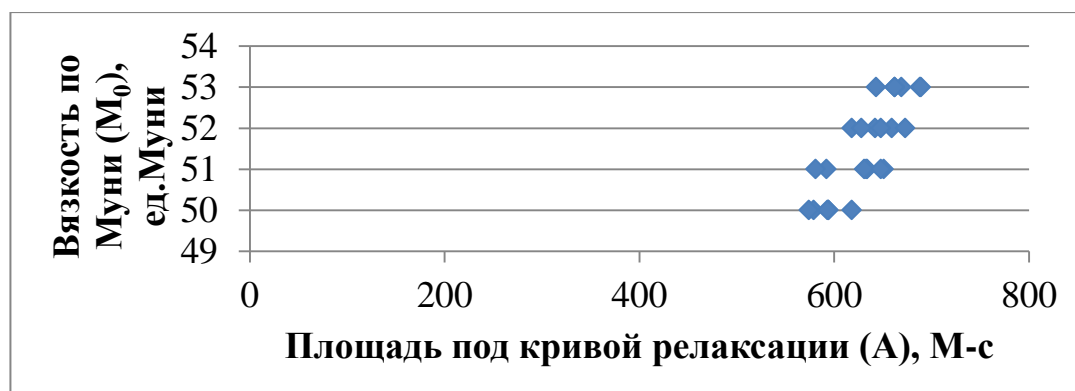
На рисунке 5 показан график изменение значения параметра «Площадь под кривой релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15, выпущенного в течение первого полугодия 2017г.



**Рисунок 5 – график изменение значения параметра «Площадь под кривой релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15, выпущенного в течение первого полугодия 2017г.**

Согласно, рисунку 5 значение показателя «Площадь под кривой релаксации» варьируется в диапазоне (574-689) М-с при «Вязкости по Муни» -(50-53) ед. Муни для каучука марки СКМС-30АРКМ-15.

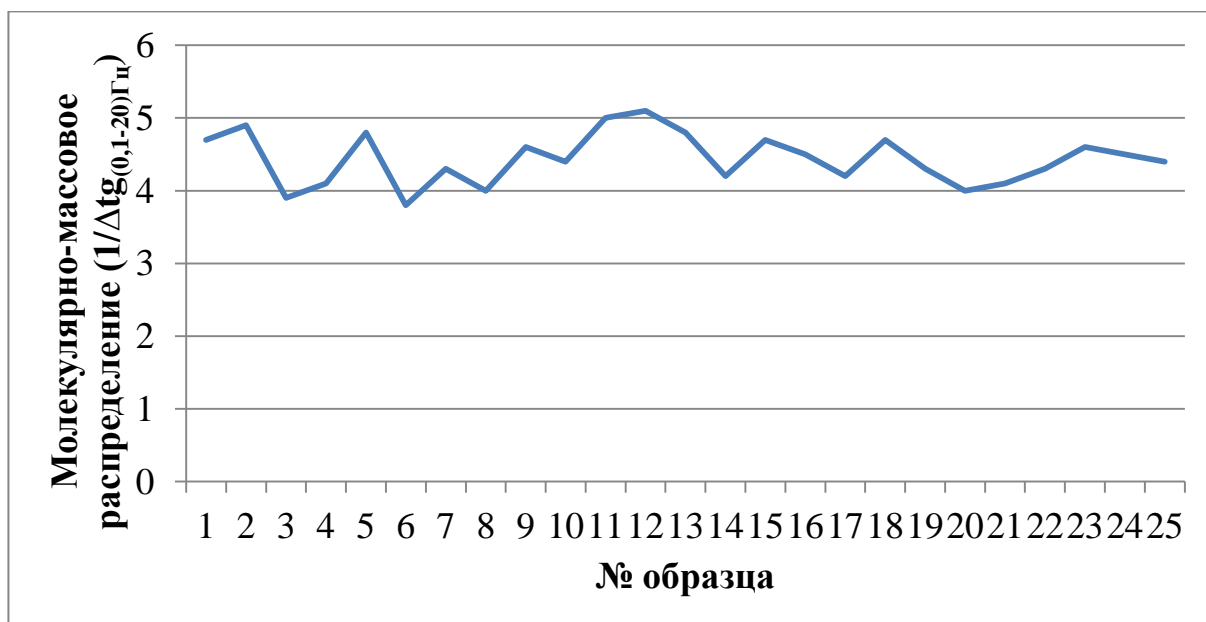
Точечная диграмма, представленная на рисунке 6, отражает взаимосвязь параметра «Площадь под кривой релаксации» от показателя «Вязкость по Муни» для образцов каучука марки СКМС-30АРКМ-15.



**Рисунок 6 – Диаграмма, отражающая взаимосвязь между параметрами «Вязкость по Муни» и «Площадь под кривой релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15**

Анализ диаграммы, представленной на рисунке 6, показывает, что при значении «Вязкости по Муни», равной 50 ед. Муни, значение «Площади под кривой релаксации» находится в пределах (574-618) М-с. Если показателю «Вязкость по Муни» соответствует величина 51 ед. Муни, то «Площадь под кривой релаксации» будет равна (581-651)М-с. Площадь под кривой релаксации варьирует в пределах (618-673) М-с. при «Вязкости по Муни», равной 52 ед. Муни. Величине «Вязкости по Муни» - 53 ед. Муни, соответствует значение «Площади под кривой релаксации» - (643-689) М-с. Таким образом, при увеличении значения показателя «Вязкость по Муни» можно отметить, что диапазон, в котором находится величина «Площади под кривой релаксации» сдвигается в сторону больших значений, аналогично полупериоду релаксации, что также говорит о том, что в каучуке усиливается проявление эластических свойств.

График, отражающий изменение величины показателя, характеризующего молекулярно-массовое распределение для каучука марки СКМС-30АРКМ-15, выпущенного в течение первого полугодия 2017г. представлен на рисунке 7.

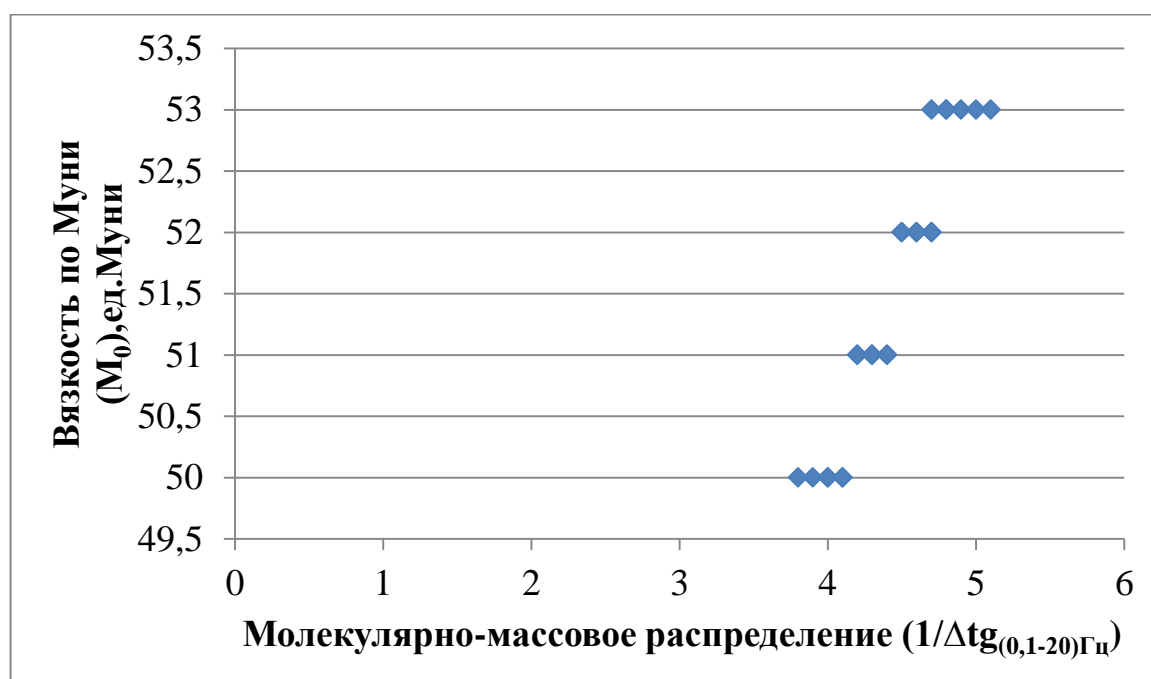


**Рисунок 7 - график изменение величины показателя, характеризующего молекулярно-массовое распределение для каучука марки**

### СКМС-30АРКМ-15, выпущенного в течение первого полугодия 2017 г.

При значении «Вязкости по Муни», находящейся в пределах (50-53) ед. Муни, величине  $1/\Delta t_{g(0,1-20)Гц}$ , характеризующей молекулярно-массовое распределение в образцах каучука марки СКМС-30АРКМ-15 соответствует диапазон значений (3,8-5,1), что видно из рисунка 7.

Для того чтобы определить как связаны между собой «Вязкость по Муни» и молекулярно-массовое распределение в образцах каучука марки СКМС-30АРКМ-15 была построена точечная диаграмма, изображенная на рисунке 8.



**Рисунок 8–** Диаграмма, отражающая взаимосвязь между «Вязкостью по Муни» и молекулярно-массовым распределением для каучука марки СКМС-30АРКМ-15

Из диаграммы, представленной на рисунке 8, следует, что при значении «Вязкости по Муни», равной 50 ед. Муни, значение «Молекулярно-массового распределения» находится в пределах (3,8-4,1). Если показателю «Вязкость по Муни» соответствует величина 51 ед. Муни, то «Молекулярно-массовое распределение» будет равно (4,2-4,4). Молекулярно - массовое распределение варьирует в пределах (4,5-4,7) при «Вязкости по Муни»,

равной 52 ед. Муни. Величине «Вязкости по Муни» - 53 ед. Муни, соответствует значение молекулярно-массового распределения - (4,8-5,1). Таким образом, при увеличении значения показателя «Вязкость по Муни», происходит увеличение величины параметра, характеризующего молекулярно-массовое распределение, что свидетельствует о сужении распределения, в сторону увеличения высокомолекулярной составляющей структуры каучука, а как следствие незначительному повышению его эластических свойств. Также следует отметить, что рассматривая взаимосвязь молекулярно-массового распределения и «Вязкости по Муни» мы наблюдаем более четкие границы значений  $1/\Delta t_{g(0,1-20)_{Гц}}$  для различных значений вязкости в сравнении с «Полупериодом релаксации» и «Площадью под кривой релаксации», величины которых были довольно близки друг другу как при вязкости 50 ед. Муни, так и при вязкости 53 ед. Муни.

В таблице 11 представлен результат исследований пласто-эластических и релаксационных характеристик каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска по показателям «Вязкость по Муни», «Полупериод релаксации», «Площадь под кривой релаксации», «Обрабатываемость», «Молекулярно-массовое распределение».

По результатам таблицы 11 были построены графики изменения пласто-эластических и релаксационных свойств по показателям «Вязкости по Муни», «Полупериода релаксации», «Площади под кривой релаксации» и «Молекулярно массового распределения» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15, выпущенного в течение первого полугодия 2017г. Графики, отражающие эти изменения отображены на рисунке 8-14.

Таблица 11 - Пласто-эластические и релаксационные характеристики каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска

Дата регистрации партии	№п.	$M_0$ , ед.Муни	$\tau$ , сек	A, М-с	$M_{15,0}-M_{1,5}$ , ед.Муни	$1/\Delta tg_{(0,1-20)Гц}$
1	2	3	4	5	6	7
05.01.18	1	53	2,0	697	-18	6,1
10.01.18	2	55	2,2	746	-15	6,3
16.01.18	3	55	2,1	734	-16	6,5
03.02.18	4	55	2,3	750	-13	6,4
10.02.18	5	55	2,7	786	-14	7,0
14.02.18	6	55	2,6	775	-14	6,3
16.02.18	7	50	1,9	650	-16	5,1
18.02.18	8	50	1,9	671	-16	4,7
28.02.18	9	53	2,0	691	-18	5,8
05.03.18	10	50	1,9	650	-18	4,9
11.03.18	11	54	2,3	742	-15	6,3
15.03.18	12	51	2,2	690	-16	5,2
20.03.18	13	52	2,2	703	-15	6,0
26.03.18	14	52	2,1	693	-16	5,4
05.04.18	15	53	2,1	712	-15	5,8
11.04.18	16	52	1,9	675	-18	5,5
04.05.18	17	53	2,0	691	-16	5,9
12.05.18	18	52	2,2	705	-16	4,9

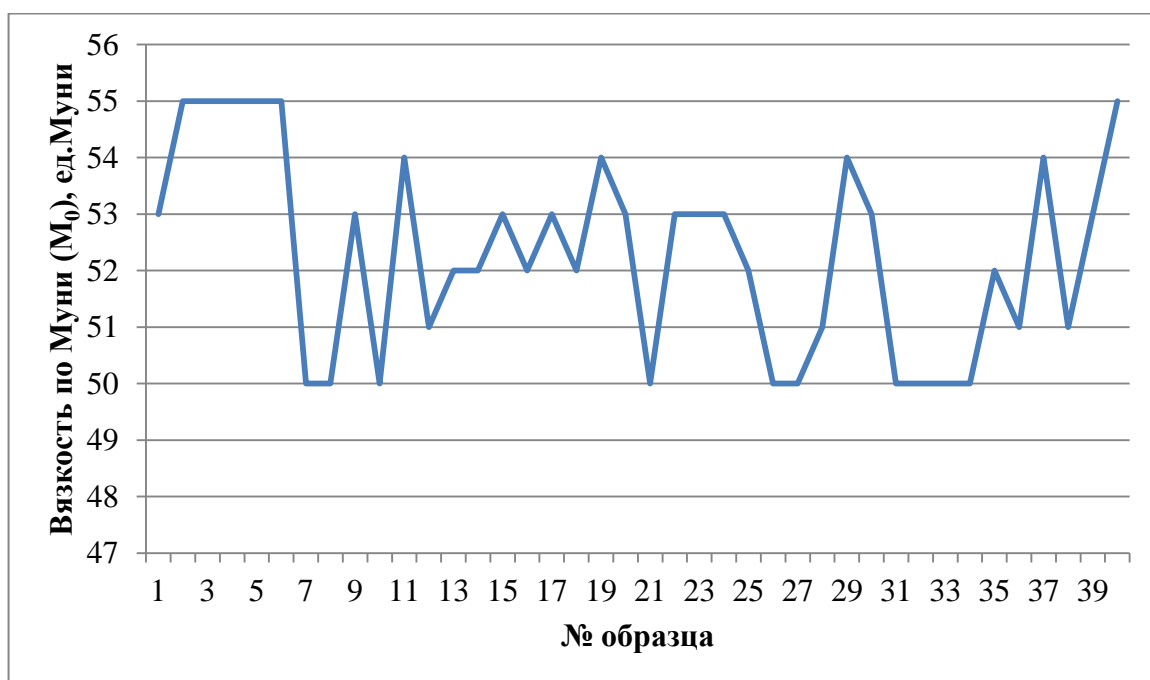
18.05.18	19	54	2,2	727	-16	5,7
24.05.18	20	53	2,0	676	-18	4,9
29.05.18	21	50	1,7	623	-17	4,2

Продолжение таблицы 11

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
03.06.18	22	53	2,0	694	-17	4,9
13.06.18	23	53	2,3	692	-18	4,9
18.06.18	24	53	2,0	694	-18	4,9
23.06.18	25	52	1,8	667	-17	5,3
28.06.18	26	50	1,9	642	-17	5,1
04.07.18	27	50	1,8	628	-18	5,0
09.07.18	28	51	1,8	650	-20	5,1
03.08.18	29	54	2,5	672	-18	6,4
08.08.18	30	53	2,3	651	-18	4,8
13.08.18	31	50	1,5	598	-20	3,8
07.09.18	32	50	1,5	573	-19	4,9
12.09.18	33	50	1,6	608	-19	4,3
14.09.18	34	50	1,5	585	-19	3,8
15.10.18	35	52	2,1	693	-18	5,3
19.10.18	36	51	1,8	651	-17	5,1
24.10.18	37	54	2,0	712	-17	5,3
07.11.18	38	51	1,9	671	-18	4,9
12.11.18	39	53	2,1	672	-18	5,1
16.11.18	40	55	2,0	717	-16	6,5



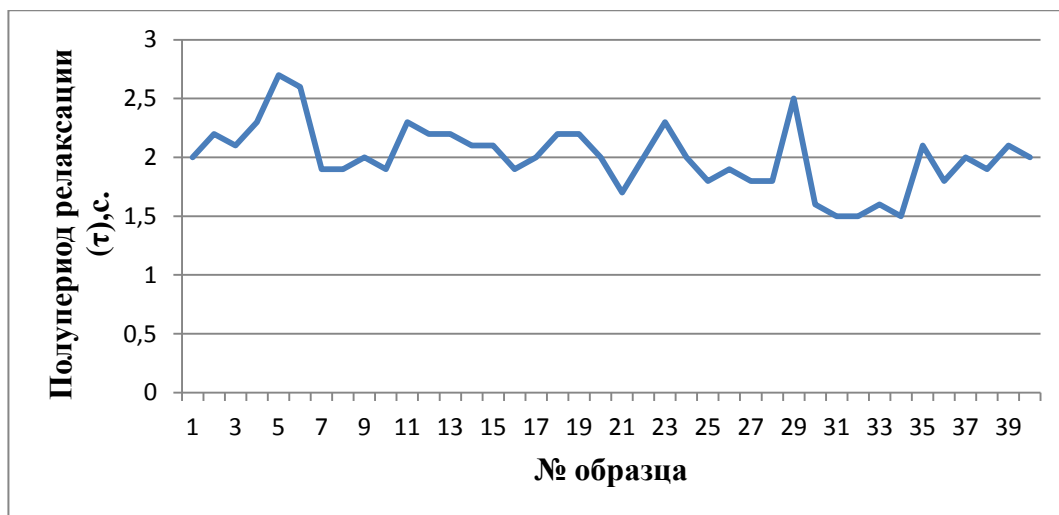
На рисунке 9 представлен график изменение значения параметра «Вязкость по Муни» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска.



**Рисунок 9 – график изменения значения параметра «Вязкость по Муни» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска**

Анализ рисунка 9 показывает, что значение параметра «Вязкость по Муни» для каучуков марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска находилось в диапазоне (50-55) ед. Муни, что выше величины «Вязкости по Муни», установленной в 2017 г. и составившей (50-53)ед. Муни.

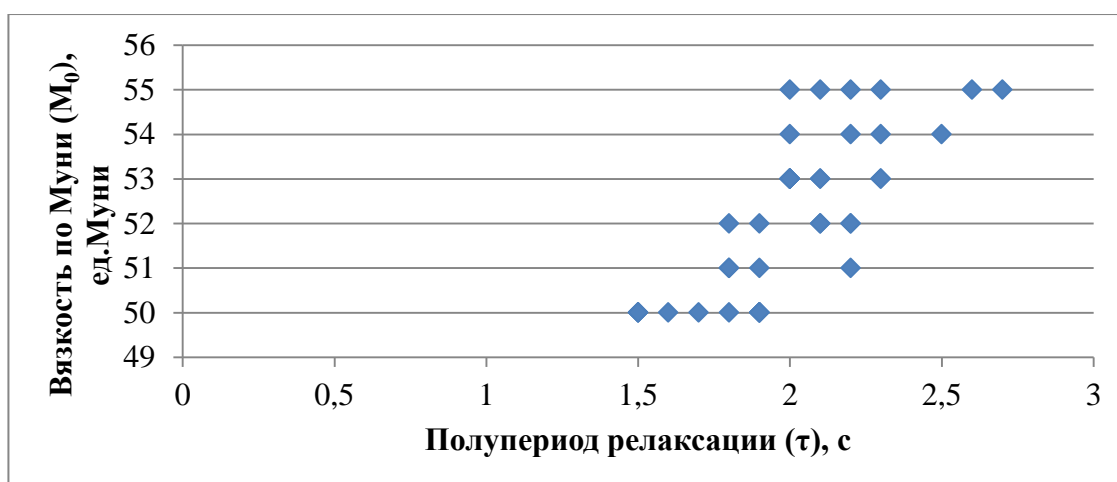
На рисунке 10 показан график изменение значения параметра «Полупериод релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска



**Рисунок 10 - график изменение значения параметра «Полупериод релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска**

Из рисунка 10 можно сделать вывод, что для образцов каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска величина показателя «Полупериод релаксации» варьировалось в интервале (1,5-2,7) с при величине «Вязкости по Муни» - (50-55) ед. Муни, что существенно выше значений «Полупериода релаксации» 2017 г. – (1,4-1,8) с.

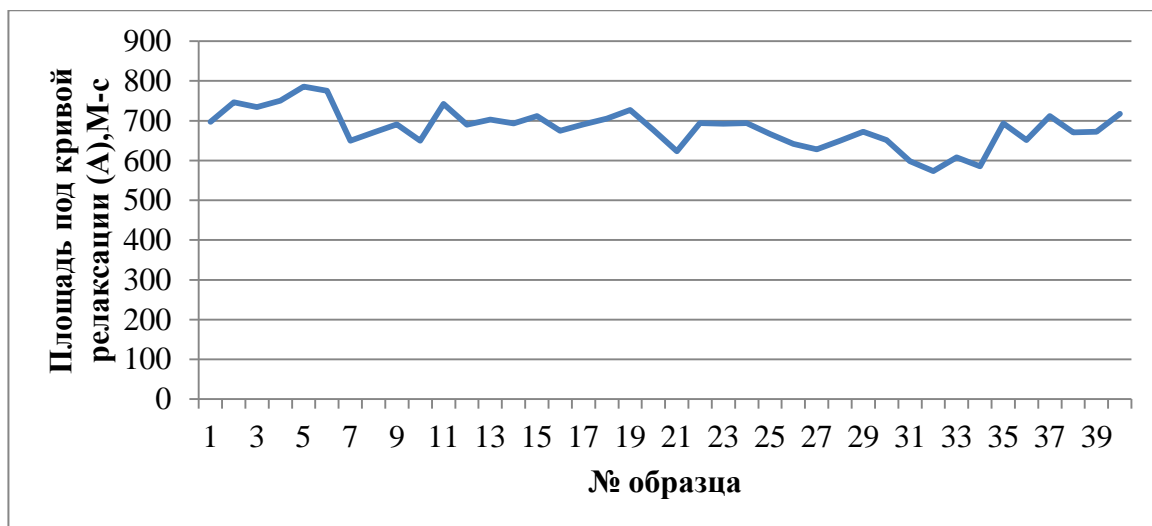
Для того чтобы установить взаимосвязь между параметрами «Вязкость по Муни» и «Полупериод релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 была построена точечная диаграмма, отображенная на рисунке 11.



**Рисунок 11 – Диаграмма, отражающая взаимосвязь между параметрами «Вязкость по Муни» и «Полупериод релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска**

Проанализировав диаграмму, представленную на рисунке 11, можно увидеть, что при значении «Вязкости по Муни», равной 50 ед. Муни, значение «Полупериода релаксации» находится в пределах (1,5-1,9) с в 2017 г. этот показатель варьировался в диапазоне (1,4-1,6) с. Если показателю «Вязкость по Муни» соответствует величина 51 ед. Муни, то «Полупериод релаксации» будет равен (1,8-2,2) с., а в 2017 г. его значение составляло (1,4-1,8) с. Полупериод релаксации варьирует в пределах (1,8-2,2) с. при «Вязкости по Муни», равной 52 ед. Муни. В 2017 г. при «Вязкости по Муни» 52 ед. Муни, значение «Полупериода релаксации» находилось в пределах (1,5-1,8) с. Величине «Вязкости по Муни» - 53 ед. Муни, соответствует значение «Полупериода релаксации» - (2,0-2,3)с., в 2017 г. «Полупериод релаксации» при этом же значении вязкости составлял (1,5-1,8) с. «Полупериод релаксации», равный (2,0-2,5) с. Соответствует «Вязкости по Муни» - 54 ед. Муни, а для значения «Вязкости по Муни» - 55 ед. Муни характерен «Полупериод релаксации» (2-2,7) с. Таким образом, при увеличении величины параметра «Вязкость по Муни» можно отметить, что диапазон, в котором находится полупериод релаксации, сдвигается в сторону больших значений, что свидетельствует о том, что в каучуке усиливается проявление эластических свойств. Так же следует отметить, что по сравнению с 2017 г. для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска наблюдается увеличение диапазона значений параметра «Вязкость по Муни» до 55 ед. Муни и значительное увеличение «Полупериода релаксации».

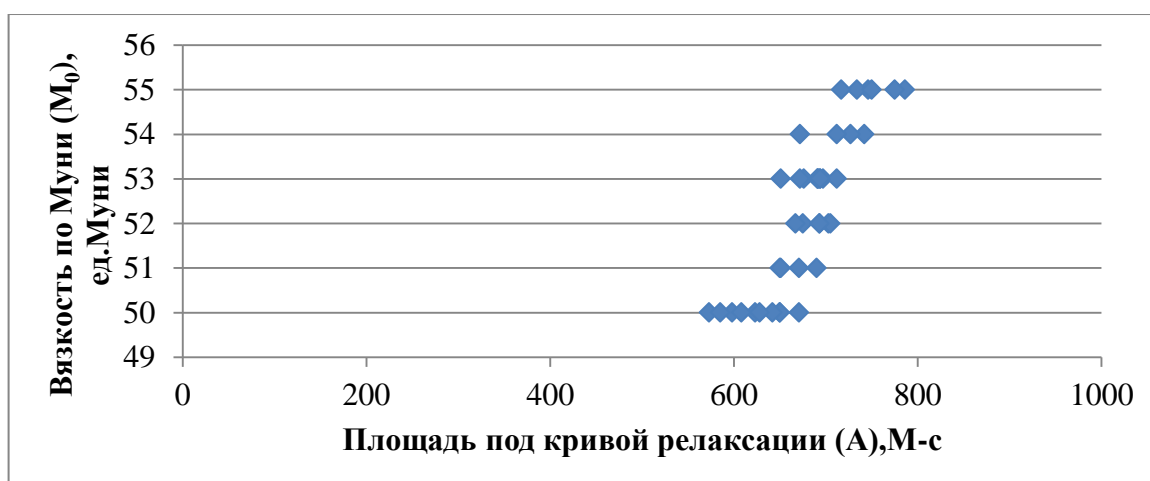
На рисунке 12 показан график изменение значения параметра «Площадь под кривой релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска.



**Рисунок 12 – график изменение значения параметра «Площадь под кривой релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска**

Согласно, рисунку 12 значение показателя «Площадь под кривой релаксации» варьируется в диапазоне (573-786) М-с при «Вязкости по Муни» -(50-55) ед. Муни для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска, что выше по сравнению с уровнем этого показателя для 2017 г. - (574-689) М-с

Точечная диграмма, представленная на рисунке 13, отражает взаимосвязь параметра «Площадь под кривой релаксации» от показателя «Вязкость по Муни» для образцов каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска.

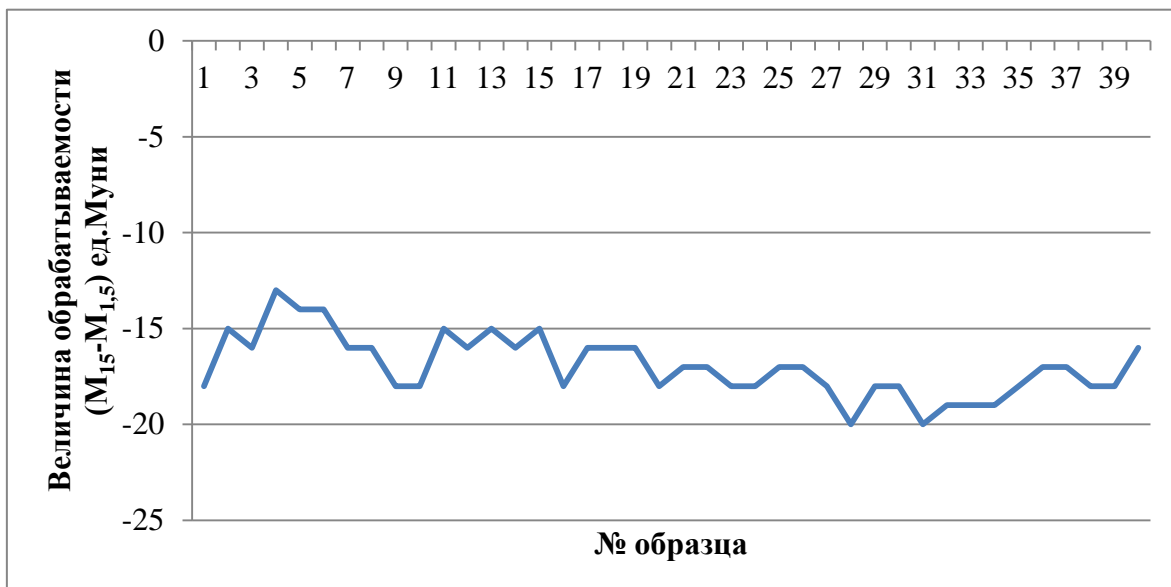


**Рисунок 13 – Диаграмма, отражающая взаимосвязь между параметрами «Вязкость по Муни» и «Площадь под кривой релаксации» для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска**

Анализ диаграммы, представленной на рисунке 13, показывает, что при значении «Вязкости по Муни», равной 50 ед. Муни, значение «Площади под кривой релаксации» находится в пределах (573-671) М-с. В 2017 г. при «Вязкости по Муни» 50 ед. Муни, значение этого параметра варьировалось в диапазоне (574-618) М-с. Если показателю «Вязкость по Муни» соответствует величина 51 ед. Муни, то «Площадь под кривой релаксации» будет равна (650-690) М-с и (581-651) М-с. для 2017 г. Площадь под кривой релаксации варьирует в пределах (660-705) М-с. при «Вязкости по Муни», равной 52 ед. Муни. В 2017 г. тому же значению вязкости соответствовала «Площадь под кривой релаксации» - (618-673) М-с. Величине «Вязкости по Муни» - 53 ед. Муни, соответствует значение «Площади под кривой релаксации» - (615-712) М-с. В 2017 г. при «Вязкости по Муни» 53 ед. Муни значение «Площади под кривой релаксации» составило (643-689) М-с. Для «Вязкости по Муни» 54 ед. Муни характерно значение «Площади под кривой релаксации» (672-742) М-с, а для вязкости 55 ед. Муни площадь под кривой составляет (717-786) М-с. Таким образом, при увеличении значения показателя «Вязкость по Муни» можно отметить, что диапазон, в котором находится величина «Площади под кривой релаксации» сдвигается в сторону больших значений, аналогично полупериоду релаксации, что также говорит о том, что в каучуке усиливается проявление эластических свойств. Так же следует отметить увеличение значения «Площади под кривой релаксации» при различных значениях вязкости по Муни по сравнению с 2017 г.

В 2018 г. в рамках мониторинга пласто-эластических и релаксационных характеристик каучука определялся еще и показатель обрабатываемости. На рисунке 14 представлен график, отражающий изменение величины

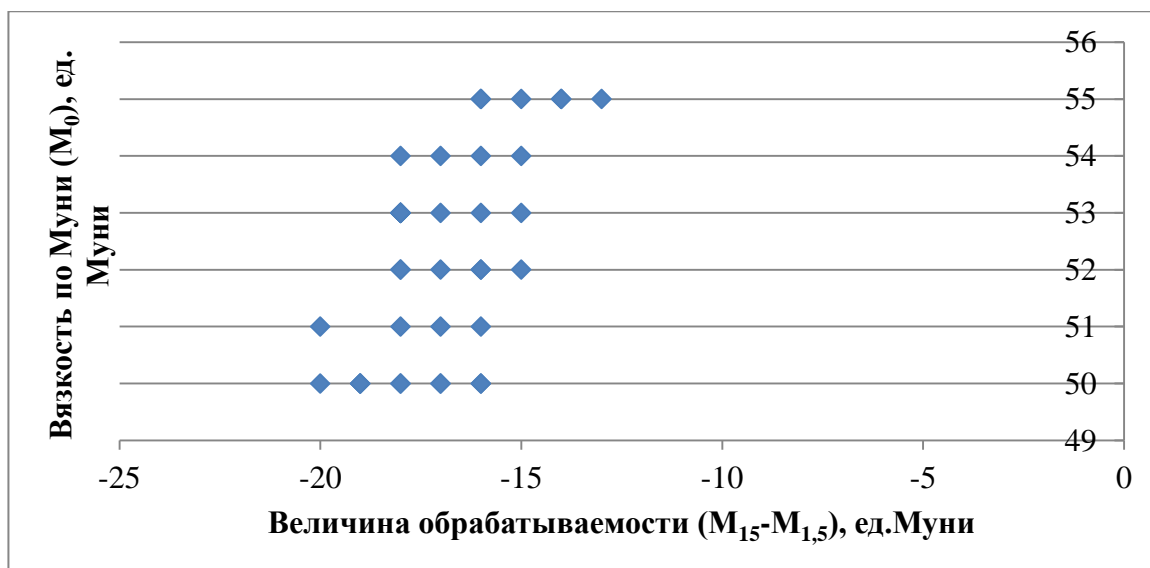
показателя обрабатываемости для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г.



**Рисунок 14 – график изменение значения параметра обрабатываемости для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска**

Согласно, рисунку 14 значение показателя обрабатываемости варьируется в диапазоне ((-20)-(-13)) ед. Муни при вязкости по Муни -(50-55) ед. Муни для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска.

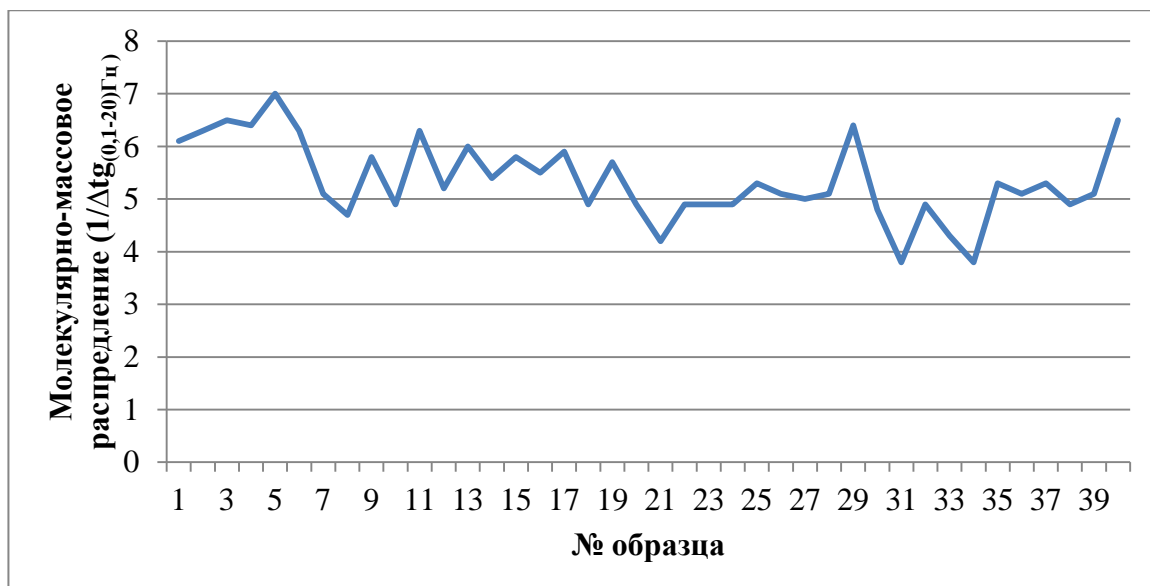
Точечная диграмма, представленная на рисунке 54, отражает взаимосвязь параметра обрабатываемости и вязкость по Муни для образцов каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска.



**Рисунок 15 – Диаграмма, отражающая взаимосвязь между параметрами вязкость по Муни и обрабатываемость для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска**

Анализ диаграммы, представленной на рисунке 15, показывает, что при значении вязкости по Муни, равной 50 ед. Муни, значение обрабатываемости находится в пределах ((-20)-(-16)) ед. Муни. Если показателю вязкость по Муни соответствует величина 51 ед. Муни, то величина обрабатываемости будет равна ((-20)-(-16)) ед. Муни. Значение обрабатываемости варьирует в пределах ((-18)-(-15)) ед. Муни. при вязкости по Муни, равной 52 ед. Муни. Величине вязкости по Муни - 53 ед. Муни, соответствует значение обрабатываемости - ((-18)-(-15)) ед. Муни. Для вязкости по Муни 54 ед. Муни характерно значение величины обрабатываемости ((-18-15)) ед. Муни, а для вязкости 55 ед. Муни обрабатываемость составляет ((-16)-(-13)) ед. Муни. Таким образом, при увеличении значения показателя вязкость по Муни можно отметить, что диапазон, в котором находится величина обрабатываемости, смещается в менее отрицательную область, что свидетельствует об ухудшении способности каучука к обработке согласно ASTM D 3346.

График, отражающий изменение величины показателя, характеризующего молекулярно-массовое распределение для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска представлен на рисунке 16.

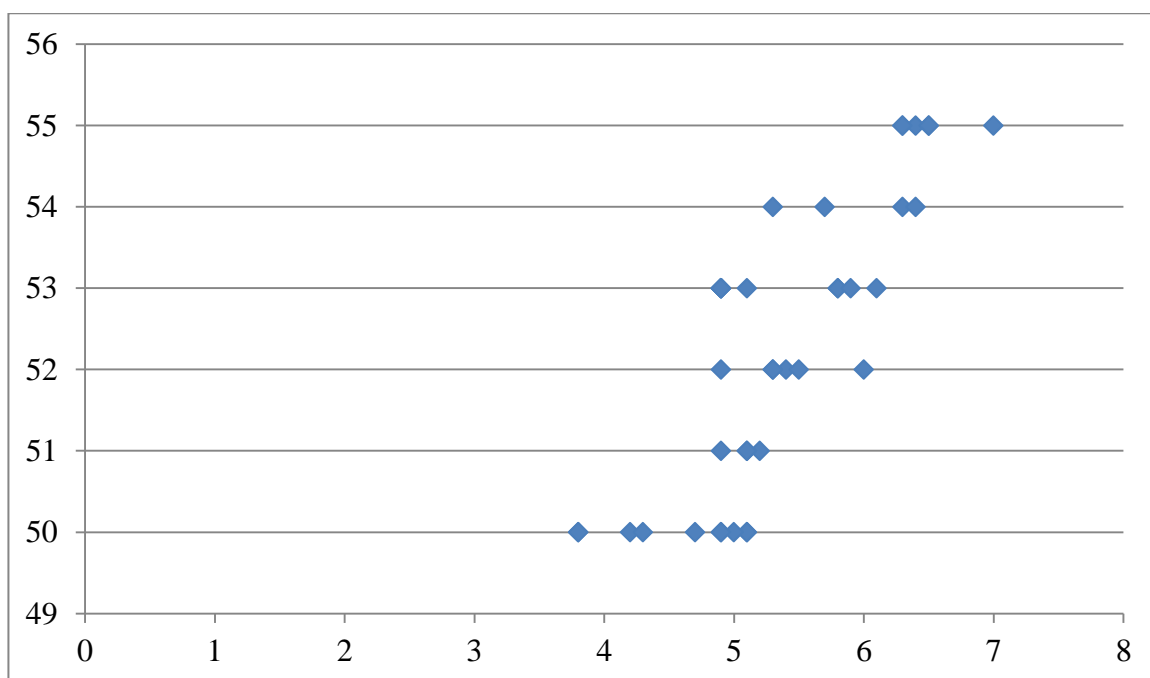


**Рисунок 16 - график изменение величины показателя, характеризующего молекулярно-массовое распределение для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска**

При значении вязкости по Муни, находящейся в пределах (50-55) ед. Муни, величине  $1/\Delta t_{g(0,1-20)Гц}$ , характеризующей молекулярно-массовое распределение в образцах каучука марки СКМС-30АРКМ-15 соответствует диапазон значений (3,8-7,0), что видно из рисунка 6. В 2017 г. величина молекулярно-массового распределения варьировалась в более узких пределах и составила (3,8-5,1).

Для того чтобы определить как связаны между собой вязкость по Муни и молекулярно-массовое распределение в образцах каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска была построена точечная диаграмма, изображенная на рисунке 17.





**Рисунок 17– Диаграмма, отражающая взаимосвязь между вязкостью по Муни и молекулярно-массовым распределением для каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2018 г. выпуска**

Из диаграммы, представленной на рисунке 17, следует, что при значении вязкости по Муни, равной 50 ед. Муни, значение молекулярно-массового распределения находится в пределах (3,8-5,1). В 2017 г. значение молекулярно-массового распределения при вязкости 50 ед. Муни составило (3,8-4,1). Если показателю вязкость по Муни соответствует величина 51 ед. Муни, то молекулярно-массовое распределение будет равно (4,9-5,5). В то время как в 2017 г. при том же значении вязкости молекулярно-массовое распределение находилось в диапазоне (4,2-4,4). Молекулярно - массовое распределение варьирует в пределах (4,9-6,0) при вязкости по Муни», равной 52 ед. Муни. В 2017 г. этот предел составил (4,5-4,7). Величине вязкости по Муни» - 53 ед. Муни, соответствует значение молекулярно-массового распределения (4,9-6,1), а для 2017 г. - (4,8-5,1). Величина молекулярно-массового распределения, лежащая в пределах (5,7-6,4) соответствует вязкости по Муни, равной 54 ед. Муни, а для вязкости 55 ед. Муни значение этого показателя составит (6,3-7,0). Таким образом, при увеличении значения показателя вязкость по Муни, происходит увеличение

величины параметра, характеризующего молекулярно-массовое распределение, что свидетельствует о сужении распределения, в сторону увеличения высокомолекулярной составляющей структуры каучука, а как следствие повышению его эластических свойств. Также следует отметить, значительное увеличение значений молекулярно-массового распределения в образцах каучука марки СКМС-30АРКМ-15 в 2018 г. по сравнению с 2017 г.

Таким образом, мониторинг пласто-эластических и релаксационных свойств каучука марки СКМС-30АРКМ-15 2017 и 2018 гг. выпуска по показателям «Вязкость по Муни», «Полупериод релаксации», «Площадь под кривой релаксации», «Обрабатываемость», «Молекулярно–массовое распределение» показал, увеличение значений этих параметров в 2018 г. по сравнению с 2017 г. ,что свидетельствует об ухудшении пластических свойств и значительном усилении эластических свойств каучука, что может являться одной из ключевых причин ухудшения его перерабатывающей способности при изготовлении резиновых смесей.

### **2.3 РЕЗУЛЬТАТ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛАСТО-ЭЛАСТИЧЕСКИХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАУЧУКА МАРКИ БСК-1502 2017 И 2018 ГГ. ВЫПУСКА**

В таблице 12 представлен результат исследований пласто-эластических и релаксационных характеристик каучука марки БСК-1502 2017 г. выпуска по показателям «Вязкость по Муни», «Полупериод релаксации», «Площадь под кривой релаксации», «Обрабатываемость», «Молекулярно–массовое распределение».

Таблица 12 – Пласто-эластические и релаксационные характеристики каучука марки БСК-1502, выпущенного в течении первого полугодия 2017 г.

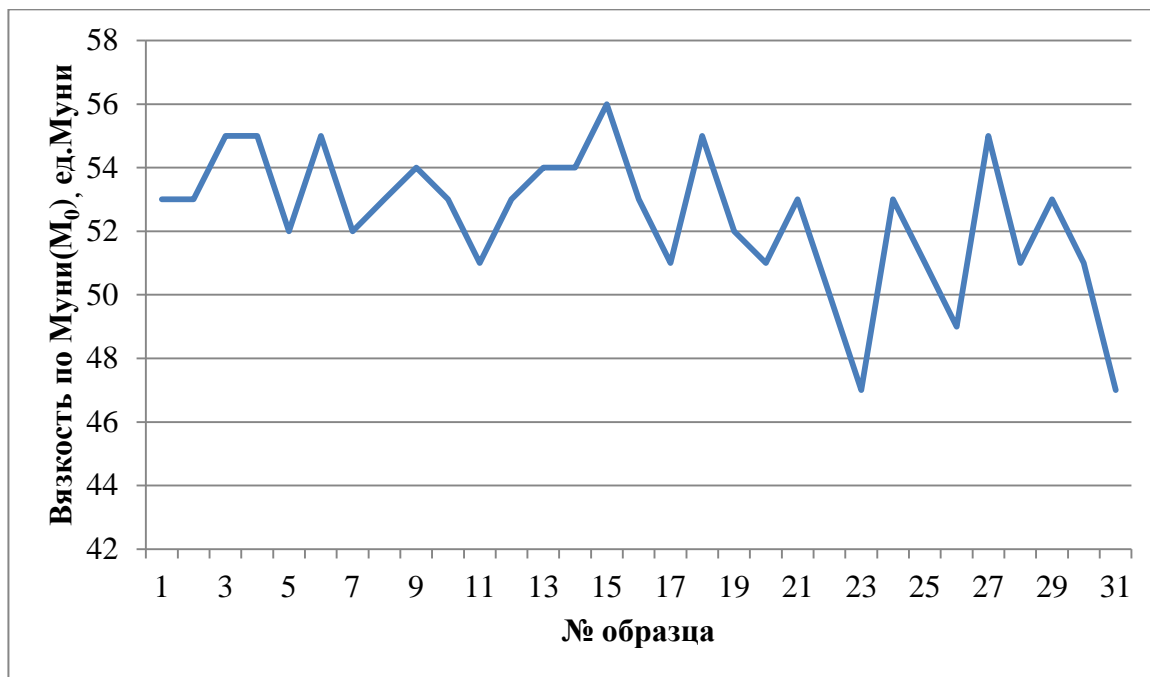
Дата регистрации пробы	№ образца	М <sub>0</sub> , ед. Муни	τ, сек	А, М-с	1/Δtg <sub>(0,1-20)Гц</sub>
1	2	3	4	5	6
01.01	1	53	1,1	570	4,5
03.01	2	53	1,2	575	4,3
08.01	3	55	1,3	615	4,7
12.01	4	55	1,3	579	4,5
18.01	5	52	1,1	550	4,4
28.01	6	55	1,3	570	4,9
03.02	7	52	1,1	532	4,0
06.02	8	53	1,1	551	4,0
14.02	9	54	1,2	593	4,4
17.02	10	53	1,1	566	4,0
19.02	11	51	1,0	529	4,5
23.02	12	53	1,1	554	4,2
25.02	13	54	1,1	576	4,4
27.02	14	54	1,1	554	4,4
08.03	15	56	1,3	640	4,9
11.03	16	53	1,1	555	4,3

1	2	3	4	5	6
14.03	17	51	1,2	560	4,5
17.03	18	55	1,2	614	4,7
19.03	19	52	1,2	570	4,2
23.03	20	51	1,1	547	4,4
30.03	21	53	1,1	566	4,3
28.05	22	50	1,0	541	3,9
29.05	23	47	0,8	448	3,8
01.06	24	53	1,1	561	4,5
04.06	25	51	1,1	550	4,5
06.06	26	49	0,9	501	3,8
08.06	27	55	1,2	602	4,8
09.06	28	51	1,0	537	4,1
11.06	29	53	1,1	565	4,4
16.06	30	51	1,1	560	4,3
19.06	31	47	0,9	482	3,8

По результатам таблицы 12 были построены графики изменения пласто-эластических и релаксационных свойств по показателям «Вязкости про Муни», «Полупериода релаксации», «Площади под кривой релаксации» и «Молекулярно массового распределения» для каучука марки БСК-1502,

2017г. выпуска. Графики, отражающие эти изменения отображены на рисунке 17-23.

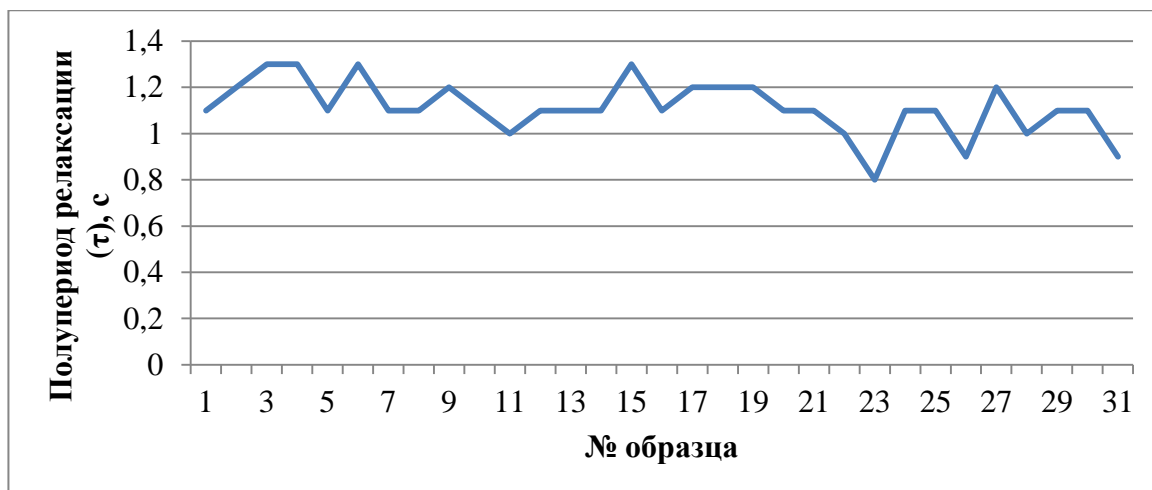
На рисунке 18 представлен график изменение значения параметра вязкость по Муни для каучука марки БСК-1502, выпущенного в течение 2017г.



**Рисунок 18 – график изменения значения параметра вязкость по Муни для каучука марки БСК-1502, выпущенного в течение 2017г.**

Анализ рисунка 18 показывает, что значение параметра вязкость по Муни для каучуков марки БСК-1502, выпущенных в 2017 г. находилось в диапазоне (47-56) ед. Муни.

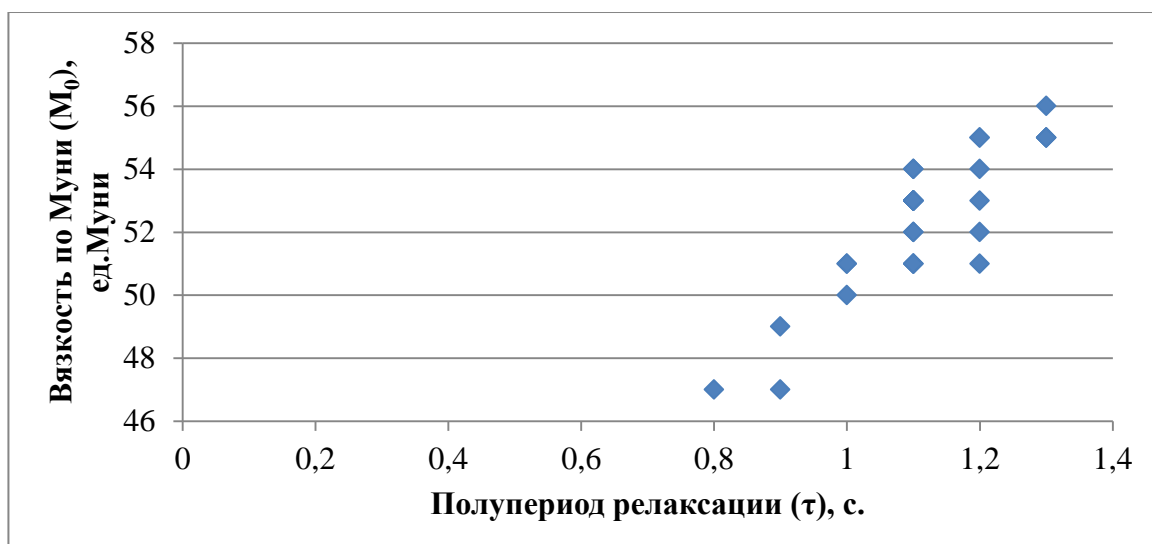
На рисунке 19 показан график изменение значения параметра полупериод релаксации для каучука марки БСК-1502, выпущенного в течение 2017г.



**Рисунок 19 - график изменение значения параметра полупериод релаксации для каучука марки БСК-1502 2017 г. выпуска**

Из рисунка 19 можно сделать вывод, для образцов каучука марки БСК-1502, выпущенных в 2017 г. величина показателя полупериод релаксации варьировалось в интервале (0,8-1,3) с при величине вязкости по Муни- (47-56) ед. Муни.

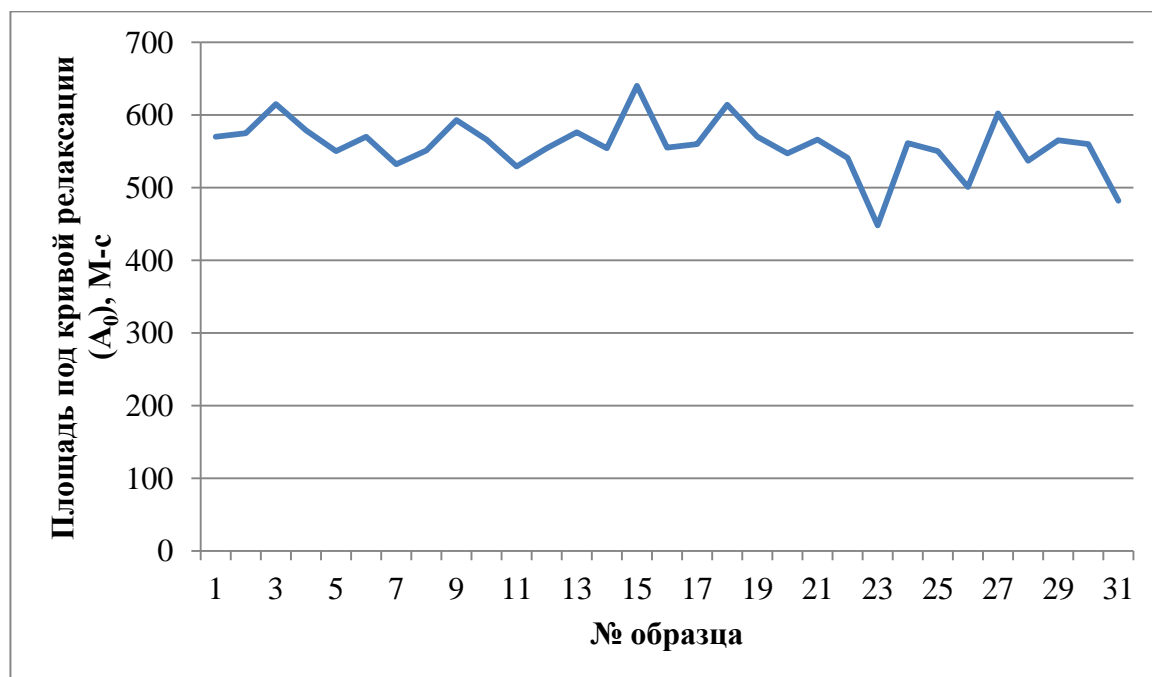
Для того чтобы установить взаимосвязь между параметрами вязкость по Муни и полупериод релаксации для каучука марки БСК-1502 была построена точечная диаграмма взаимосвязи между этими характеристиками, отображенная на рисунке 20.



**Рисунок 20 – Диаграмма, отражающая взаимосвязь между параметрами вязкость по Муни и полупериод релаксации для каучука БСК-1502**

Проанализировав диаграмму, представленную на рисунке 20 можно увидеть, что при значении вязкости по Муни, равной 47 ед. Муни, значение полупериода релаксации» находится в пределах (0,8-0,9) с. Если показателю вязкость по Муни» соответствует величина 49 ед. Муни, то полупериод релаксации будет равен 0,9 с. Полупериод релаксации равен 1,0 с. при вязкости по Муни, равной 50 ед. Муни. Величине вязкости по Муни- 51ед. Муни, соответствует значение полупериода релаксации - (1,0-1,2) с. Полупериод релаксации в диапазоне (1,1-1,2)с соответствует вязкости равной (52-54) ед. Муни. Для вязкости по Муни 55 ед. Муни характерен полупериод релаксации в промежутке (1,2-1,3) с. А при вязкости 56 ед. Муни полупериод релаксации равен 1,3 с. образом, при увеличении величины параметра вязкость по Муни можно отметить, что диапазон, в котором находится полупериод релаксации, сдвигается в сторону больших значений, что свидетельствует о том, что в каучуке незначительно усиливается проявление эластических свойств.

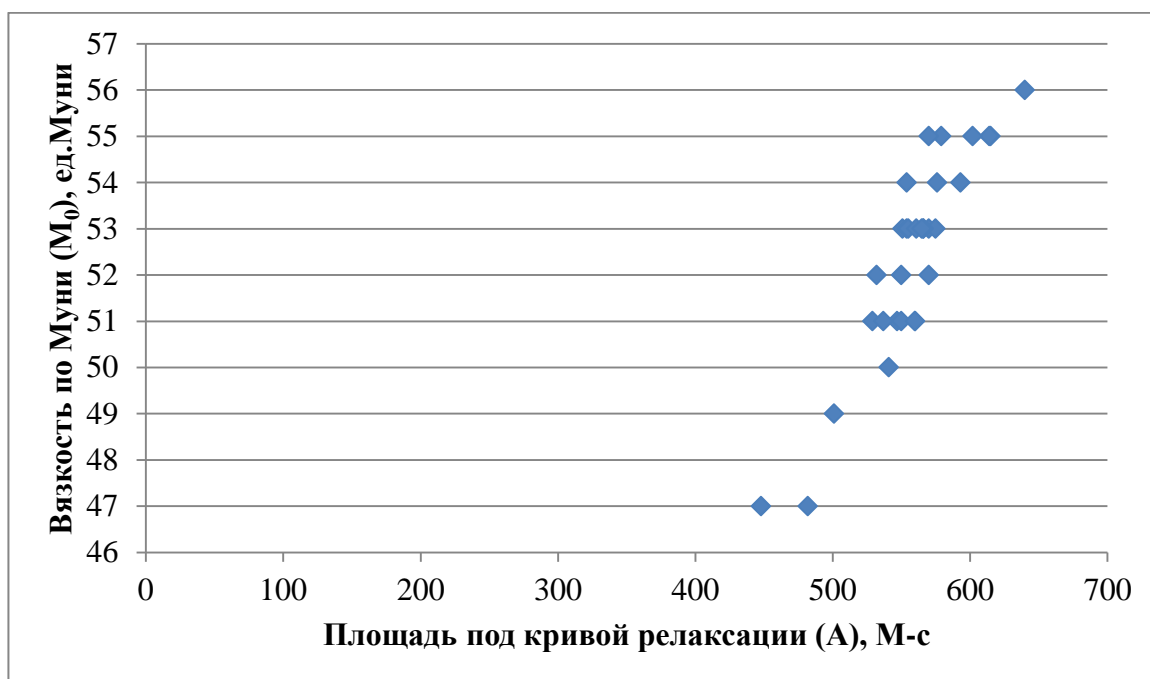
На рисунке 21 показан график изменение значения параметра площадь под кривой релаксации для каучука марки БСК-1502, выпущенного в 2017г.



**Рисунок 21 – график изменение значения параметра площадь под кривой релаксации для каучука марки БСК-1502 2017 г. выпуска**

Согласно, рисунку 21 значение показателя площадь под кривой релаксации варьируется в диапазоне (448-640) М-с при вязкости по Муни - (47-56) ед. Муни для каучука марки БСК-1502.

Точечная диграмма, представленная на рисунке 22, отражает взаимосвязь параметра площадь под кривой релаксации от показателя вязкость по Муни для образцов каучука марки БСК-1502.



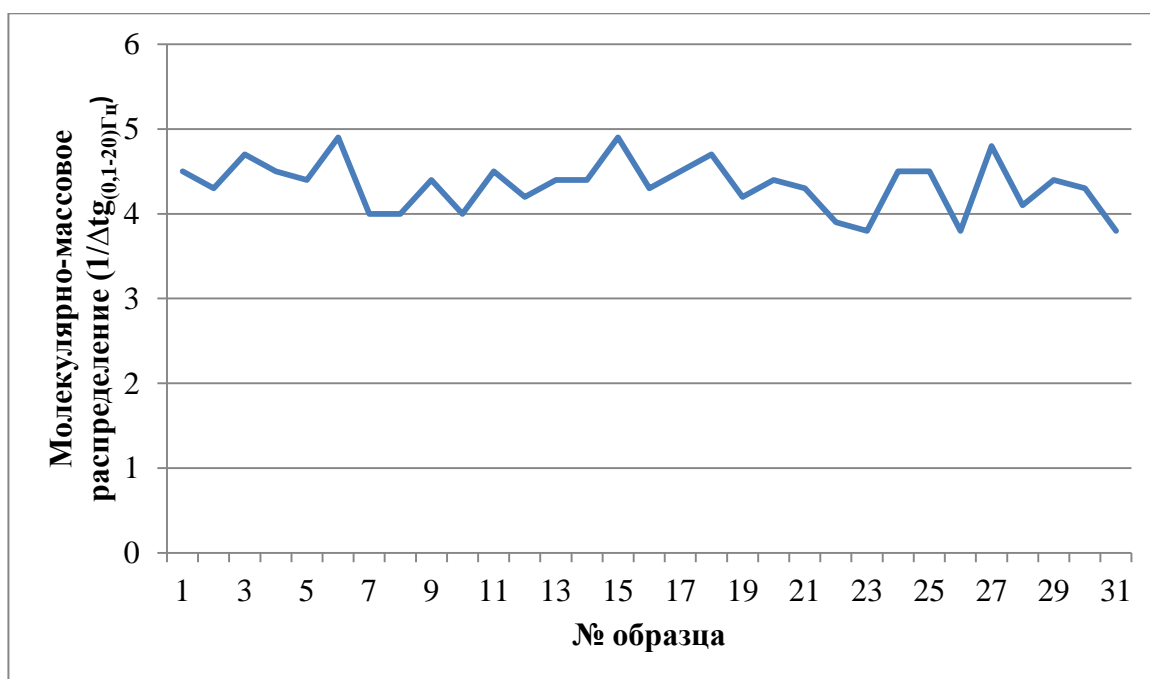
**Рисунок 22 – Диаграмма, отражающая взаимосвязь между параметрами «вязкость по Муни и площадь под кривой релаксации» для каучука марки БСК-1502 2017 г. выпуска**

Анализ диаграммы, представленной на рисунке 22, показывает, что при значении вязкости по Муни, равной 47 ед. Муни, значение площади под кривой релаксации находится в пределах (448-482) М-с. Если показателю вязкость по Муни соответствует величина 49 ед. Муни, то площадь под кривой релаксации будет равна 501 М-с. Площадь под кривой релаксации составляет 541М-с. при вязкости по Муни, равной 50 ед. Муни. Величине вязкости по Муни - 51 ед. Муни, соответствует значение площади под кривой релаксации - (529-560) М-с. Для вязкости по Муни 52 ед. Муни характерно значение площади под кривой релаксации (532-570) М-с. Площадь под кривой релаксации варьируется в пределах (551-575) М-с при вязкости по



Муни, равной 53 ед. Муни. Если вязкость 54 ед. Муни, то площадь под кривой  $-(554-593)$  М-с. Величине вязкости по Муни 55 ед. Муни соответствует площадь под кривой релаксации, находящаяся в пределах  $(579-615)$  М-с, а для вязкости 56 ед. Муни площадь под кривой составила 640 М-с. Таким образом, при увеличении значения показателя вязкость по Муни можно отметить, что диапазон, в котором находится величина площади под кривой релаксации незначительно сдвигается в сторону больших значений, аналогично полупериоду релаксации, что также говорит о том, что в каучуке усиливается проявление эластических свойств.

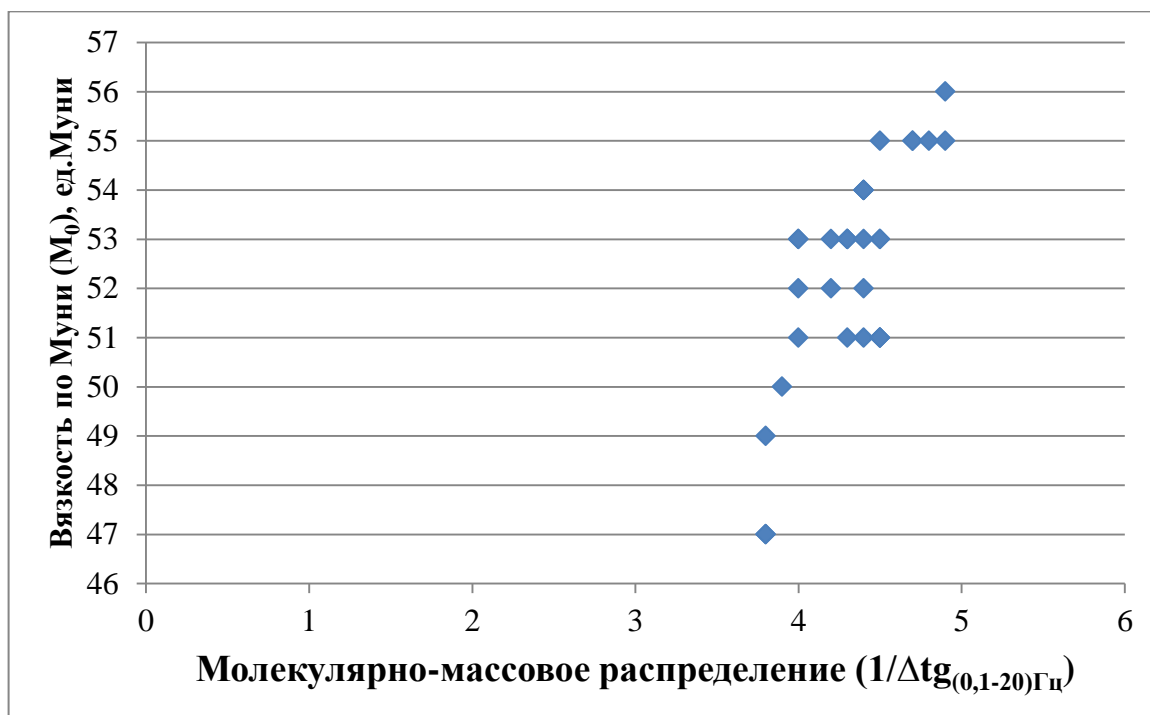
График, отражающий изменение величины показателя, характеризующего молекулярно-массовое распределение для каучука марки БСК-1502, выпущенного в течение 2017г. представлен на рисунке 23.



**Рисунок 23 - график изменение величины показателя, характеризующего молекулярно-массовое распределение для каучука марки БСК-1502 2017г. выпуска**

При значении вязкости по Муни, находящейся в пределах  $(47-56)$  ед. Муни, величине  $1/\Delta tg_{(0,1-20)Гц}$ , характеризующей молекулярно-массовое распределение в образцах каучука марки БСК-1502 соответствует диапазон значений  $(3,8-4,9)$ , что видно из рисунка 23.

Для того чтобы определить как связаны между собой вязкость по Муни и молекулярно-массовое распределение в образцах каучука марки БСК-1502 2017г. выпуска была построена точечная диаграмма, изображенная на рисунке 24.



**Рисунок 24 – Диаграмма, отражающая взаимосвязь между вязкостью по Муни и молекулярно-массовым распределением для каучука марки БСК-1502 2017 г. выпуска**

Из диаграммы, представленной на рисунке 25, следует, что при значении вязкости по Муни, равном (47-49) ед. Муни, значение молекулярно-массового распределения составляет 3,8. Если показателю вязкости по Муни соответствует величина 50 ед. Муни, то молекулярно-массовое распределение» будет равно (3,9-4,3). Молекулярно - массовое распределение варьирует в пределах (4,0-4,5) при вязкости по Муни, равной (51-53) ед. Муни. Величине вязкости по Муни - 54 ед. Муни, соответствует значение молекулярно-массового распределения - (4,3-4,7). Величина молекулярно-массового распределения варьирует в пределах (4,5-4,9) при вязкости по Муни, равной 55 ед. Муни. Для вязкости по Муни 56 ед. Муни

характерно молекулярно-массовое распределение 4,9. Таким образом, при увеличении значения показателя вязкость по Муни, происходит увеличение величины параметра, характеризующего молекулярно-массовое распределение, что свидетельствует о сужении распределения, в сторону увеличения высокомолекулярной составляющей структуры каучука, а как следствие незначительному повышению его эластических свойств.

В таблице 13 представлен результат исследований пласто-эластических и релаксационных характеристик каучука марки БСК-1502 2018 г. выпуска по показателям : «Вязкость по Муни», «Полупериод релаксации», «Площадь под кривой релаксации», «Обрабатываемость», «Молекулярно–массовое распределение».

Таблица 13- Пласто-эластические и релаксационные характеристики каучука марки БСК-1502 2018 г. выпуска

Дата регистрации партии	№п.	$M_0$ , ед. Муни	$\tau$ , сек	A, М-с	$M_{15,0}-M_{1,5}$ , ед. Муни	$1/\Delta t_{g(0,1-20)Гц}$
05.01.18	1	53	1,5	656	-22	4,5
12.01.18	2	54	1,5	685	-21	5,8
16.01.18	3	54	1,5	654	-22	5,5
19.01.18	4	57	1,8	697	-21	6,2
23.01.18	5	54	1,4	629	-22	5,2
27.01.18	6	51	1,3	599	-21	4,2
30.01.18	7	50	1,1	565	-21	4,1
03.02.18	8	50	1,0	597	-21	4,0
07.02.18	9	53	1,5	634	-21	4,4
12.02.18	10	51	1,2	591	-21	4,3
27.02.18	11	52	1,2	562	-21	4,0

06.03.18	12	53	1,3	592	-21	4,5
12.03.18	13	53	1,5	634	-21	4,5
19.03.18	14	52	1,2	636	-21	4,3
26.03.18	15	54	1,4	635	-21	5,6
31.03.18	16	52	1,3	620	-21	4,3

Продолжение таблицы 13

1	2	3	4	5	6	7
03.04.18	17	53	1,4	633	-22	4,5
08.04.18	18	52	1,1	592	-21	4,1
13.04.18	19	54	1,5	596	-22	5,3
15.04.18	20	53	1,3	604	-22	5,0
24.04.18	21	55	1,7	632	-22	5,7
30.04.18	22	51	1,0	602	-21	4,2
05.05.18	23	52	1,2	640	-22	4,1
10.05.18	24	55	1,8	639	-22	5,5
15.05.18	25	51	1,2	571	-21	4,0
20.05.18	26	54	1,5	653	-21	4,9
26.05.18	27	52	1,0	547	-22	4,2
31.05.18	28	52	1,0	521	-21	4,1
06.06.18	29	49	0,9	501	-21	3,9
10.06.18	30	52	1,3	596	-21	5,0
16.06.18	31	55	1,6	608	-22	5,7
21.06.18	32	52	1,3	589	-22	4,4
26.06.18	33	50	1,2	547	-21	4,2

08.07.18	34	47	0,8	475	-22	3,8
14.07.18	35	51	1,0	503	-21	4,1
20.07.18	36	47	0,8	399	-22	3,9
25.07.18	37	53	1,4	525	-21	4,5
28.07.18	38	47	0,8	347	-21	3,9

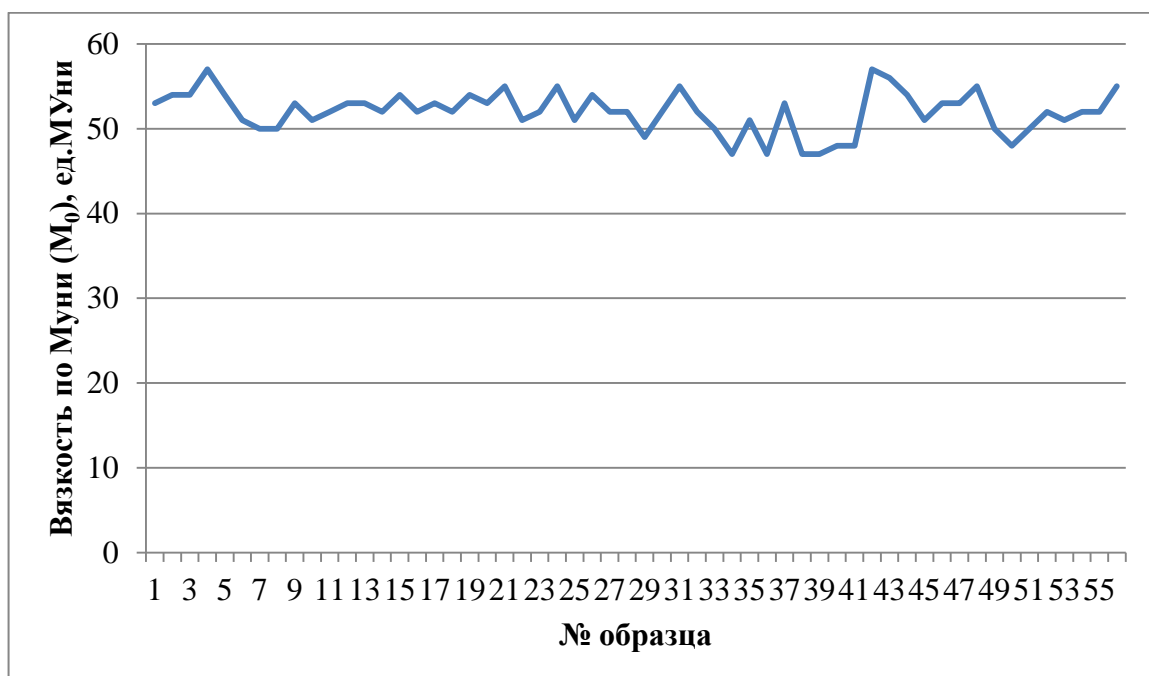
Продолжение таблицы 13

1	2	3	4	5	6	7
02.08.18	39	47	0,9	478	-21	3,8
09.08.18	40	48	0,9	477	-21	3,9
09.08. 18	41	48	0,9	477	-21	3,9
17.08. 18	42	57	1,8	639	-22	6,2
24.08. 18	43	56	1,8	584	-22	6,0
27.08. 18	44	54	1,5	567	-21	5,8
29.08. 18	45	51	1,1	547	-21	4,8
02.09. 18	46	53	1,2	562	-22	4,1
08.09. 18	47	53	1,2	575	-21	4,4
13.10. 18	48	55	1,7	630	-21	4,7
18.10. 18	49	50	1,0	516	-21	4,3
24.10. 18	50	48	0,9	522	-21	3,9
28.10. 18	51	50	1,1	563	-22	4,1
31.10. 18	52	52	1,2	578	-21	4,5
04.11. 18	53	51	1,1	587	-21	4,3
07.11.18	54	52	1,2	571	-21	4,1
11.11.18	55	52	1,3	596	-22	4,5

16.11.18	56	55	1,6	641	-22	5,1
----------	----	----	-----	-----	-----	-----

По результатам таблицы 13 были построены графики изменения пласто-эластических и релаксационных свойств по показателям «Вязкости по Муни», «Полупериода релаксации», «Площади под кривой релаксации» и «Молекулярно массового распределения» для каучука марки БСК-1502, 2018г. выпуска. Графики, отражающие эти изменения отображены на рисунке 24-30.

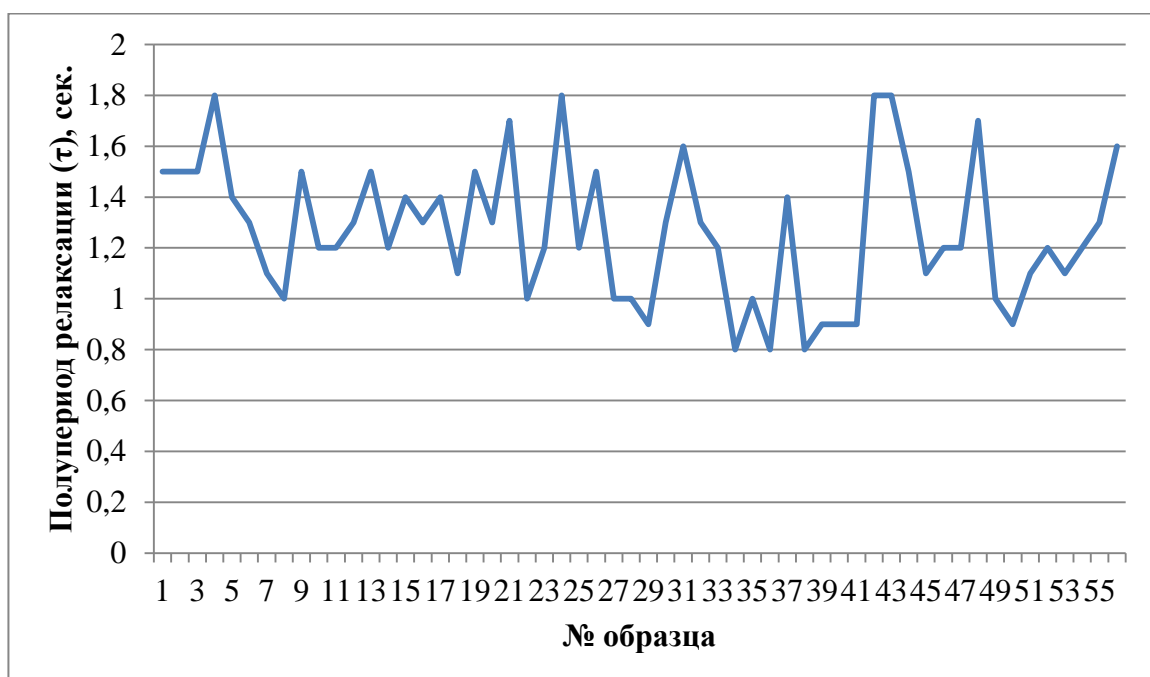
На рисунке 24 представлен график изменение значения параметра вязкость по Муни для каучука марки БСК-1502, выпущенного в течение 2018г.



**Рисунок 24 – график изменения значения параметра вязкость по Муни для каучука марки БСК-1502, выпущенного в течение 2018 г.**

Анализ рисунка 23 показывает, что значение параметра вязкость по Муни для каучуков марки БСК-1502, выпущенных в 2018 г. находилось в диапазоне (47-57) ед. Муни, что почти на одном уровне в сравнении с 2017 г. - (47-56) ед. Муни.

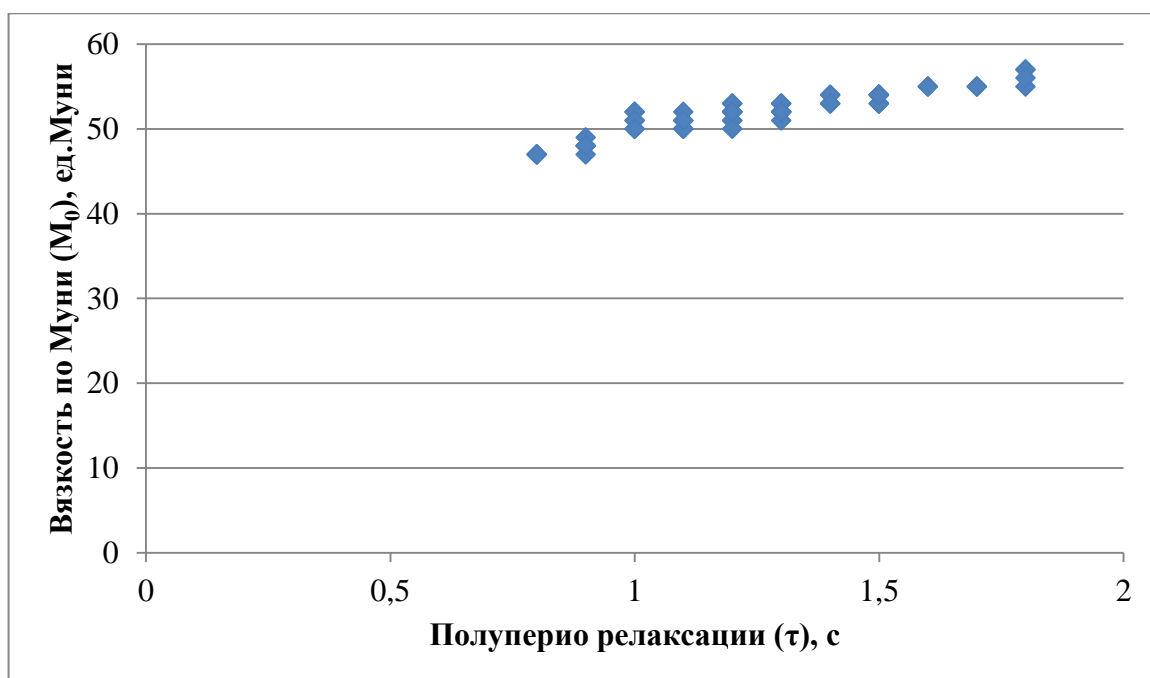
На рисунке 25 показан график изменение значения параметра полупериод релаксации для каучука марки БСК-1502, выпущенного в течение 2018 г.



**Рисунок 25 - график изменение значения параметра полупериод релаксации для каучука марки БСК-1502 2018 г. выпуска**

Из рисунка 25 можно сделать вывод, что для образцов каучука марки БСК-1502, выпущенных в 2018 г. величина показателя полупериод релаксации варьировалась в интервале (0,8-1,8) при величине вязкости по Муни (47-57) ед. Муни, что выше по сравнению с 2017 г., где для вязкости (47-56) ед. Муни был характерен полупериод (0,8-1,3) с

Для того чтобы установить взаимосвязь между параметрами вязкость по Муни и полупериодом релаксации для каучука марки БСК-1502 была построена точечная диаграмма взаимосвязи между этими характеристиками, отображенная на рисунке 26.

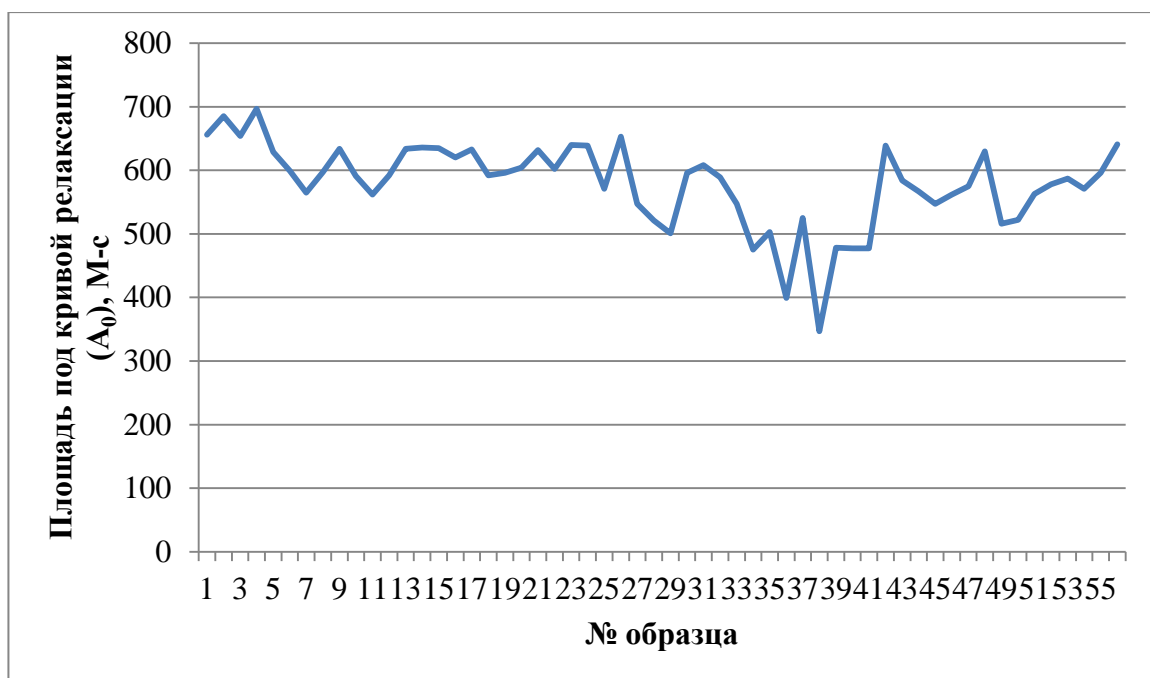


**Рисунок 26 – Диаграмма, отражающая взаимосвязь между параметрами вязкость по Муни и полупериод релаксации для каучука БСК-1502**

Проанализировав диаграмму, представленную на рисунке 25 можно увидеть, что при значении вязкости по Муни, равной (47-49) ед. Муни, значение полупериода релаксации находится в пределах (0,8-0,9) с, что соответствует значению этого показателя в 2017 г. Полупериод релаксации равен (1,0-1,3) с. при вязкости по Муни, равной 50 ед. Муни. Величине вязкости по Муни-51 ед. Муни, соответствует значение полупериода релаксации - (1,0-1,2) с. Полупериод релаксации в диапазоне (1,2-1,5) соответствует вязкости равной (53-55) ед. Муни. Для вязкости по Муни (55-57) ед. Муни характерен полупериод релаксации в промежутке (1,5-1,8) с. В 2017 г. при вязкости по Муни (50-54) ед. Муни значение полупериода релаксации варьировало в пределах (1,0-1,2) с. Вязкости 55 ед. Муни соответствовал полупериод (1,2-1,3) с, а 56 ед. Муни – 1,3 с. Таким образом, при увеличении величины параметра вязкость по Муни можно отметить, что диапазон, в котором находится полупериод релаксации, сдвигается в сторону больших значений, что свидетельствует о том, что в каучуке незначительно усиливается проявление эластических свойств. По сравнению с 2017 г. в 2018 г. наблюдалось увеличение значения полупериода релаксации до 1,8 с.



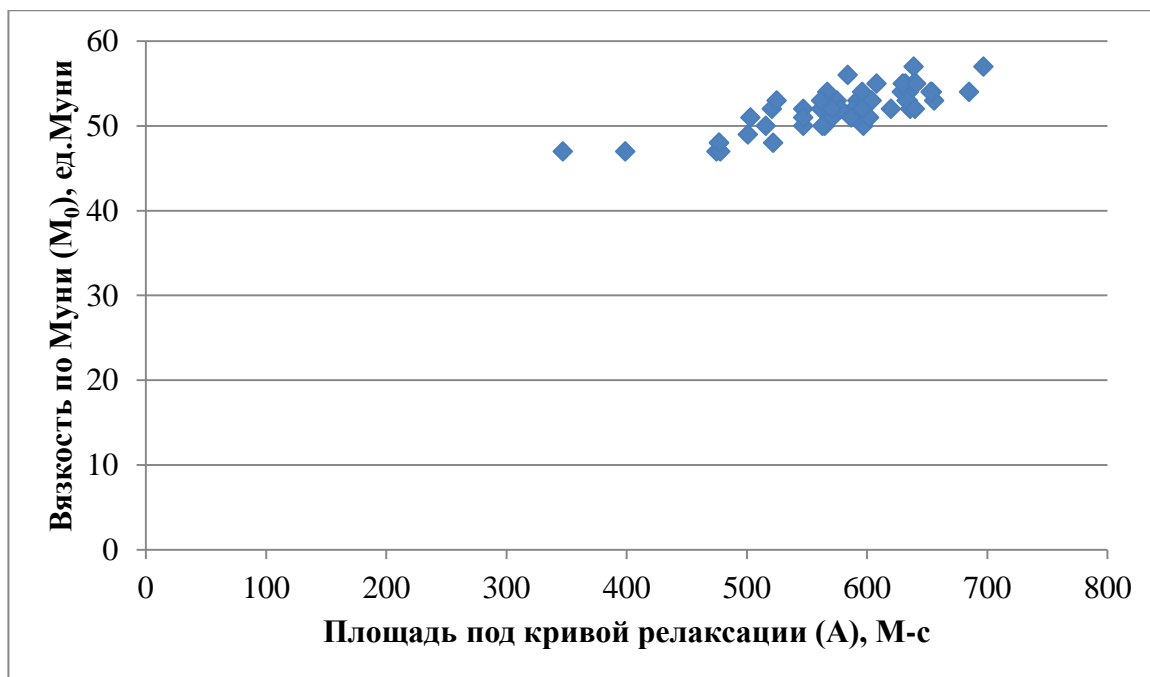
На рисунке 27 показан график изменение значения параметра площадь под кривой релаксации для каучука марки БСК-1502, выпущенного в 2018 г.



**Рисунок 27 – график изменение значения параметра площадь под кривой релаксации для каучука марки БСК-1502 2018 г. выпуска**

Согласно, рисунку 27 значение показателя площадь под кривой релаксации варьируется в диапазоне (399-700) М-с при вязкости по Муни - (47-57) ед. Муни для каучука марки БСК-1502, что примерно на одном уровне со значением площади под кривой релаксации 2017 г. - (448-640) М-с

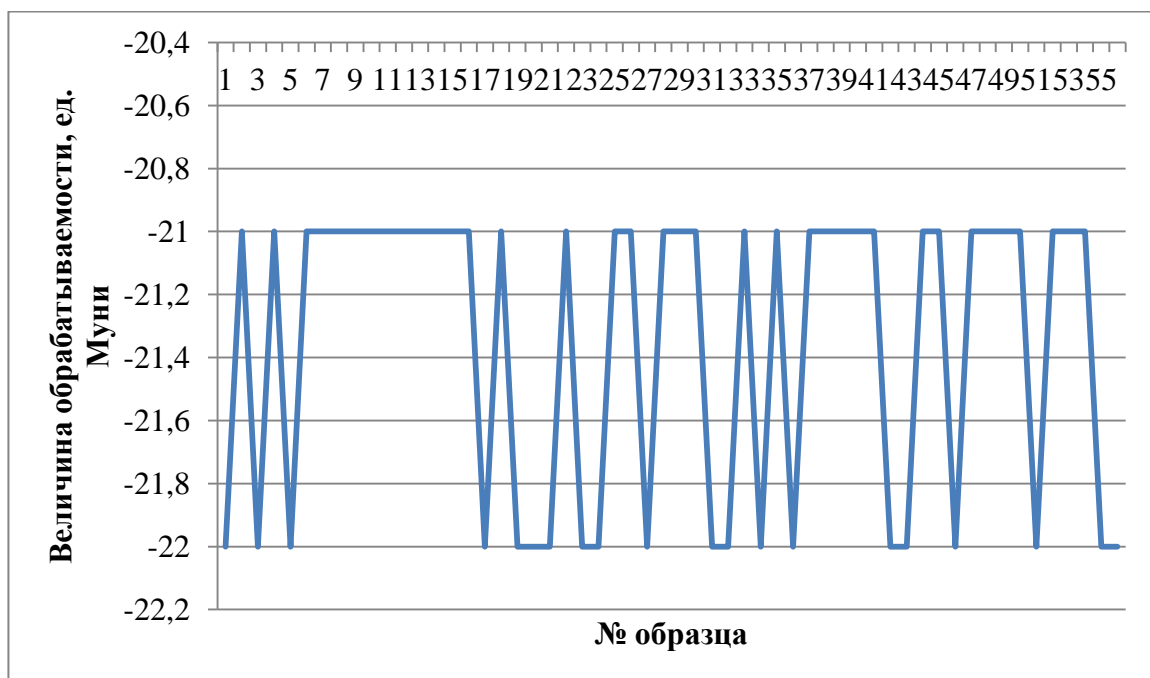
Точечная диграмма, представленная на рисунке 28, отражает взаимосвязь параметра площадь под кривой релаксации от показателя вязкость по Муни для образцов каучука марки БСК-1502.



**Рисунок 28 – Диаграмма, отражающая взаимосвязь между параметрами «вязкость по Муни и площадь под кривой релаксации» для каучука марки БСК-1502 2017 г. выпуска**

Анализ диаграммы, представленной на рисунке 28, показывает, что при значении вязкости по Муни, равной 47 ед. Муни, значение площади под кривой релаксации находится в пределах (347-478) М-с. Если показателю вязкость по Муни соответствует величина 49 ед. Муни, то площадь под кривой релаксации будет равна (477-527) М-с. Площадь под кривой релаксации составляет (516-597) М-с. при вязкости по Муни, равной 50 ед. Муни. Величине вязкости по Муни - 51 ед. Муни, соответствует значение площади под кривой релаксации - (503-599) М-с. Для вязкости по Муни 52 ед. Муни характерно значение площади под кривой релаксации (521-596) М-с. Площадь под кривой релаксации варьируется в пределах (525-656) М-с при вязкости по Муни, равной 53 ед. Муни. Если вязкость 54 ед. Муни, то площадь под кривой –(567-685) М-с. Величине вязкости по Муни 55 ед. Муни соответствует площадь под кривой релаксации, находящаяся в пределах (608-641) М-с, а для вязкости 57 ед. Муни площадь под кривой составила (6329-697) М-с. Таким образом, значение площади под кривой релаксации в 2018 г. находится примерно на одном уровне с 2017 г.

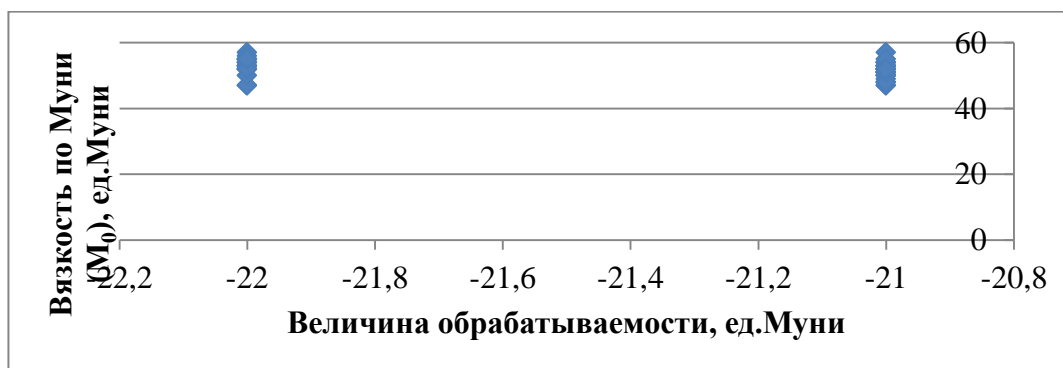
График, отражающий изменение величины показателя, характеризующего обрабатываемость для каучука марки БСК-1502, выпущенного в течение 2018 г. представлен на рисунке 29.



**Рисунок 29 - график изменение величины показателя, обрабатываемости для каучука марки БСК-1502 2018г. выпуска**

При значении вязкости по Мунни, находящейся в пределах (47-57) ед. Мунни, величине характеризующей обрабатываемость каучука марки БСК-1502 соответствует диапазон значений ((-21)-(-22)), что видно из рисунка 29.

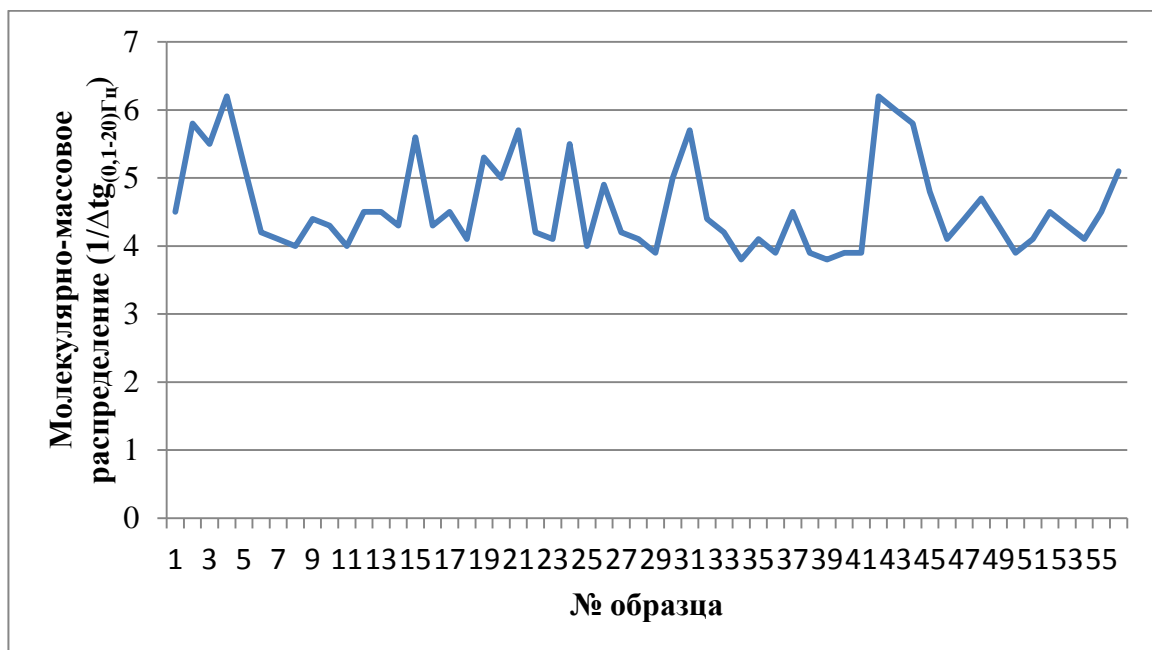
Для того чтобы определить как связаны между собой вязкость по Мунни и величина обрабатываемости каучука марки БСК-1502 2018 г. выпуска была построена точечная диаграмма, изображенная на рисунке 30.



**Рисунок 30– Диаграмма, отражающая взаимосвязь между величиной обрабатываемости каучука марки БСК-1502 2018 г. выпуска**

Из диаграммы, представленной на рисунке 30, следует, что величина обрабатываемости при различных значениях вязкости находится на одном уровне.

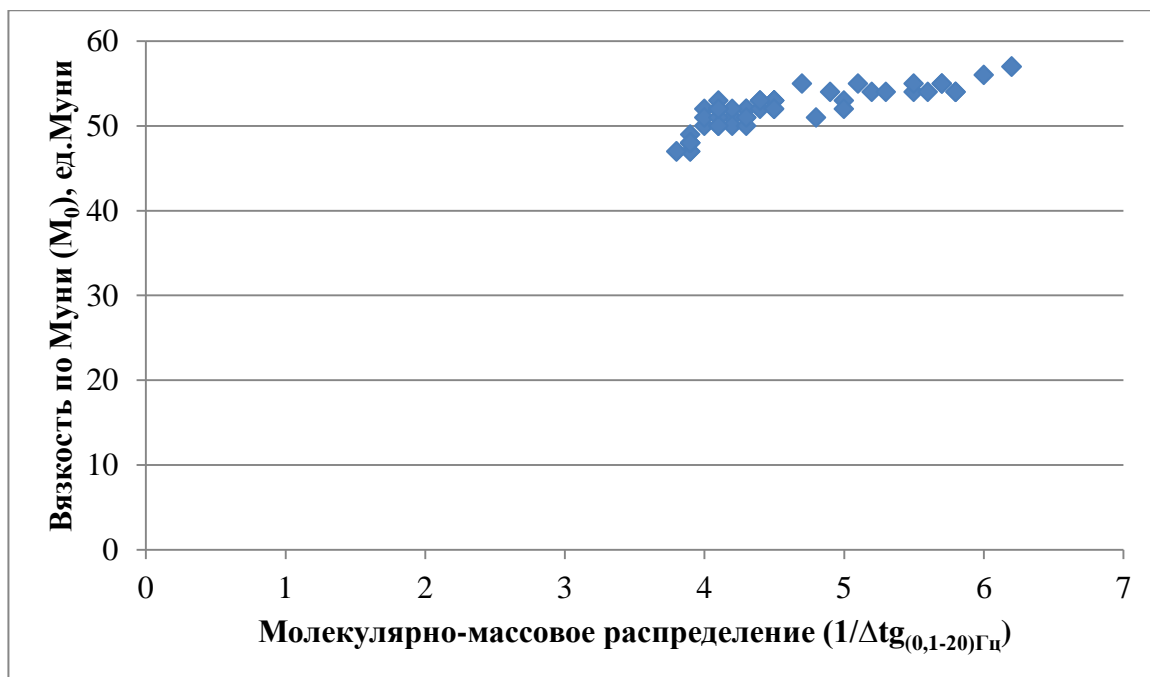
График, отражающий изменение величины показателя, характеризующего молекулярно-массовое распределение для каучука марки БСК-1502, выпущенного в течение 2018г. представлен на рисунке 31.



**Рисунок 31 - график изменение величины показателя, характеризующего молекулярно-массовое распределение для каучука марки БСК-1502 2018г. выпуска**

При значении вязкости по Муни, находящейся в пределах (47-57) ед. Муни, величине  $1/\Delta tg_{(0,1-20)Гц}$ , характеризующей молекулярно-массовое распределение в образцах каучука марки БСК-1502 соответствует диапазон значений (3,8-6,2), что видно из рисунка 31. В 2017 г. значение молекулярно-массового распределения находилось в пределе (3,8-4,9).

Для того чтобы определить как связаны между собой вязкость по Муни и молекулярно-массовое распределение в образцах каучука марки БСК-1502 2018г. выпуска была построена точечная диаграмма, изображенная на рисунке 32.



**Рисунок 32 – Диаграмма, отражающая взаимосвязь между вязкостью по Муни и молекулярно-массовым распределением для каучука марки БСК-1502 2018 г. выпуска**

Из диаграммы, представленной на рисунке 32, следует, что при значении вязкости по Муни, равном (47-49) ед. Муни, значение молекулярно-массового распределения составляет (3,8-4,0) для 2017 г. значение этого показателя равнялось 3,8. Если показателю вязкость по Муни соответствует величина (50-53) ед. Муни, то молекулярно-массовое распределение» будет равно (3,9-4,5), что соответствует данным 2017 г. Молекулярно - массовое распределение варьирует в пределах (4,4-5,8) при вязкости по Муни, равной (54-55) ед. Муни. В 2017 г. при таком же значении вязкости величина молекулярно-массового распределения не превышала 4,9. Величине вязкости по Муни – (56-57) ед. Муни, соответствует значение молекулярно-массового распределения - (5,8-6,2).

Таким образом, при увеличении значения показателя вязкость по Муни, происходит увеличение величины параметра, характеризующего молекулярно-массовое распределение, что свидетельствует о сужении распределения, в сторону увеличения высокомолекулярной составляющей структуры каучука, а как следствие незначительному повышению его

эластических свойств. По сравнению с 2017 г. в 2018 г. наблюдалось значительное увеличение показателя молекулярно-массового распределения. Максимальный предел значения этого параметра возрос с 4,9 до 6,2.

Периодический мониторинг пласто-эластических и релаксационных свойств бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 2017г. и 2018 г. выпуска по показателям: «Вязкость по Муни», «Полупериод релаксации», «Площадь под кривой релаксации», «Обрабатываемость», «Молекулярно–массовое распределение» показали изменение значений этих параметров. В 2018 г. наблюдалось значительное увеличение значений показателей полупериод релаксации и молекулярно-массового распределения при одном уровне вязкости по Муни как для каучуков обеих марок. Этот факт может свидетельствовать о том в каучуках преобладающими становятся эластические свойства, по сравнению с пластическими, что может стать причиной проблем при переработке каучука в резиновое изделие, ухудшению их конечных свойств, что может вызвать претензии к качеству каучука со стороны потребителей резинотехнической промышленности. Для того, чтобы выяснить причину изменений свойств бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 были проведены опытно-промышленные выпуски каучука обеих марок в различных производственных условиях, строго соответствующих требованиям технологического регламента и выходящих за его рамки. Результаты проведения этих экспериментов подробно описаны в главе 2.

### **3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТО-ЭЛАСТИЧЕСКИХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БУТАДИЕН-А-МЕТИЛСТИРОЛЬНЫХ КАУЧКОВ МАРОК СКМС-30АРКМ-15 И БСК-1502, ВЫПУЩЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ**

Для того чтобы выявить причину изменения пласто-эластических и релаксационных характеристик бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 и оценить возможное влияние на эти свойства температуры полимеризации и конверсии процесса были проведены опытно-промышленные испытания, протекающие в три этапа. Для первого этапа характерны следующие условия проведения технологического процесса : выдерживание конверсии мономеров в интервале (68÷72) % при температуры полимеризации 4÷12°С с возможным повышением температуры до 15÷20 °С При проведении второго этапа необходимо строгое соблюдение условий технологического регламента ТР-Е-1-01-13, он протекает при конверсии мономеров в интервале (68÷72) % и температуре полимеризации в (4÷12) °С.

Сравнительный анализ пласто-эластических и релаксационных свойств каучуков, произведенных на различных этапах опытно-промышленных испытаний проводили по показателям: «Вязкость по Муни», «Полупериод релаксации», «Площадь под кривой релаксации», «Обрабатываемость», «Молекулярно–массовое распределение», определяемых аналогично условиям, описанным в главе 1. Дополнительно были проанализированы вулканизационные характеристики резиновых смесей, эффект Пейна и упруго-прочностные свойства вулканизатов для более полной оценки потребительских свойств продукта.

Приготовление резиновых смесей осуществлялось согласно ГОСТ 54556 на лабораторных вальцах при температуре смешения (50±5) °С и зазоре между валками (1,4±0,05)мм, предварительно проверенного по свинцовым полоскам. В процессе смешения, по мере ввода ингредиентов зазор между валками увеличивают. Изготовление резиновой смеси проводили при строгом соблюдении последовательности ввода компонентов и времени необходимом для проведения каждой операции для полного их ввода в состав смеси и равномерного распределения ингредиентов в ней. Смешение осуществляли согласно рецепту, представленному в таблице 14.

Таблица 14– Рецепт приготовления резиновой смеси для бутадиен-α-метилстирольных каучков

Наименование компонента, вводимого в смесь	Массовая часть компонента в г.
Бутадиен-α-метилстирольный каучук	100
Оксид цинка	3
Сера	1,5
Стеариновая кислота	1,0
Технический углерод	10
Сульфенамид	0,73
Коэффициент загрузки на вальцах - 4	

Сера стандартный вулканизирующий агент, применяемый в резинотехнической промышленности. Стеариновая кислота совместно с оксидом цинка способствует улучшению диспергирования компонентов в смеси. Сульфенамид служит ускорителем вулканизации, а технический углерод является наполнителем и придает композиции прочность.

Определение вулканизационных характеристик резиновой смеси осуществляли согласно ГОСТ Р 54547 на безроторном реометре при температуре в испытательной камере 160°С, деформации сдвига 0,5 °С и



частоте колебаний ( $1,7 \pm 0,1$ ) Гц. Время проведения испытания – 30 минут. Находясь в испытательной камере прибора образец резиновой смеси, подвергается деформации кручения с фиксацией крутящего момента в точках, где смесь является наиболее вязкой и наиболее жесткой после вулканизации. Основными критериями, характеризующие вулканизационные характеристики являются: максимальный крутящий момент (МН), минимальный крутящий момент (ML), время начала вулканизации (ts), время достижения 50% вулканизации ( $t'50$ ), время достижения 90% вулканизации ( $t'90$ ). Минимальный крутящий момент - начальная вязкость резиновой смеси. Чем больше крутящий момент, тем большее сопротивление оказывает материал деформирующему воздействию, следовательно тем больше ее вязкость и меньше течения материала. Таким образом, быстрое увеличение вязкости, может говорить о склонности смеси к подвулканизации, что неблагоприятно скажется на способности смеси к переработке. МН-максимальный крутящий момент характеризует жесткость смеси. Предельная степень вулканизации – предельная плотность сшивания. Чем больше крутящий момент, тем большее сопротивление оказывает материал деформации, следовательно, смесь более жесткая и имеет высокую плотность сшивания.  $ts1$  – время начала вулканизации (продолжительность индукционного периода вулканизации) - время подвулканизации. Индукционный период также может являться характеристикой вязкости смеси. Быстрое завершение индукционного периода свидетельствует о высокой скорости сшивания, потери текучести и увеличению вязкости смеси. По этим факторам можно судить о преждевременной вулканизации (скорчинг). Чем меньше  $ts1$ , тем смесь более склонна к подвулканизации, что негативно скажется на этапе переработке.  $t'50$  – время достижения 50% вулканизации,  $t'90$  – время достижения 90% вулканизации. Чем меньше  $t'50$  и  $t'90$  тем быстрее протекает процесс образования поперечных связей в структуре полимерной матрицы и достигается оптимальное сочетание всех

прочностных свойств смеси. Результатом является то, что процесс смешения, переработки является более эффективным и менее трудо-и энергозатратным.[16]

Вулканизация пластин для определения упруго-прочностных характеристик осуществлялась согласно ГОСТ Р 54554 в вулканизационном прессе при температуре 145 °С в двух режимах на протяжении 45 и 50 минут с последующим кондиционированием полученных пластин течением 16 часов при комнатной температуре (23±2) °С. Основными критериями, описывающими упруго-прочностные свойства вулканизатов являются: модуль при 300% удлинении, прочность, относительное удлинение при разрыве.

Эффект Пейна одна из основных характеристик диспергирования (равномерного распределения) технического углерода в резиновой смеси. Неравномерное распределение компонентов на этапе смешения, может стать причиной появления включений в смеси, что приводит к потере прочности после вулканизации смеси в готовое изделие. Эффект Пейна определялся на приборе RPA-2000. Для оценки эффекта Пейна на приборе RPA-2000 применяли режим вариации в области малых деформаций сдвига (до 100%). Известно, что эффект Пейна проявляется в снижении модуля накопления ( $G'$ ) с увеличением амплитуды приложенной деформации. Уровень модуля накопления определяется взаимодействием полимера с наполнителем и частиц наполнителя между собой и зависит от типа каучука и наполнителя. Основная причина снижения модуля накопления заключается в разрушении углеродных структур, а также физических связей «наполнитель-каучук». Чем меньше  $G'_{2\%}$  и  $\Delta G'_{(2-30)\%}$ , тем лучше проходит распределение технического углерода (чем однороднее полимер, тем равномерней распределился технический углерод). При разрушении во время анализа сначала рвутся связи углерод-углерод – они более сильные (при неоднородном полимере присутствуют комки углерода в полостях полимера), и сопротивление

высокое. А потом кривая резко падает вниз – рвутся связи углерод-полимер (они слабее). Поэтому – чем выше  $G^1_2$ , тем больше в смеси комков углерода – хуже он распределился в смеси – полимер неоднородный. ) [17]

В качестве контрольных образца были взяты каучуки марок СКС-30АРК (АО «ВСК») и SINOPEC (Китай). Эти производители зарекомендовали себя, как производители качественной продукции и не имеют нареканий со стороны потребителей. Каучук SINOPEC по своим свойствам близок к эталонному.

Результаты данных испытаний представлены в таблицах 15-19.

Таблица 15 – Результаты испытаний образцов каучука марок БСК-1502, СКС-30АРК и SINOPEC

Наименование показателя	Норма ТУ 2294-023-48158319-2010 с изм. № 4,5. ГОСТ 11138	Китай	АО «ВСК»	ООО «СТЛТ»										
				Период до проведения ОПВ							Период ОПВ			
											1 этап		2 этап	
		SINO-PEC	СКС-30АРК	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Конверсия, %		—	—	77	78	73,5	75	76,5	74	73	<b>67</b>	<b>64</b>	<b>72</b>	<b>71</b>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>
<b>Пласто-эластические показатели каучуков</b>														
Вязкость по Муни, ММЛ 1+4 (100 <sup>0</sup> С)	45÷57	<b>53</b>	<b>51</b>	56	52	56	57	56	52	52	<b>53</b>	<b>54</b>	<b>48</b>	<b>52</b>
Полупериод релаксации, τ <sub>1/2</sub>	—	<b>0,8</b>	<b>0,99</b>	1,6	1,3	1,5	1,8	1,7	1,3	1,6	<b>1,2</b>	<b>1,1</b>	<b>0,6</b>	<b>0,7</b>
Площадь релаксации, М-с	—	<b>502</b>	<b>535</b>	682	592	669	731	690	591	634	<b>584</b>	<b>577</b>	<b>407</b>	<b>483</b>

Продолжение таблицы 15

Вулканизационные характеристики резиновых смесей					1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Минимальный крутящий момент (ML), дН×м	1,60÷3,60	<b>2,29</b>	<b>2,08</b>	2,17	2,05	2,34	2,12	2,00	2,12	1,94	<b>2,05</b>	<b>2,10</b>	<b>2,18</b>	<b>2,19</b>
Максимальный крутящий момент (MH), дН×м	14,00÷20,00	<b>20,99</b>	<b>18,45</b>	16,98	16,78	16,71	16,46	16,23	16,86	15,79	<b>17,37</b>	<b>17,61</b>	<b>18,02</b>	<b>18,03</b>
Время до начала вулканизации (ts1), мин	1,6÷5,5	<b>2,7</b>	<b>3,5</b>	2,2	2,3	2,6	2,4	2,5	2,5	2,6	<b>3,6</b>	<b>3,7</b>	<b>2,6</b>	<b>3,0</b>
Время 50 % степени вулканизации (t' 50), мин	7,0÷11,0	<b>7,6</b>	<b>8,2</b>	7,5	7,6	7,1	7,9	7,9	7,1	7,8	<b>8,7</b>	<b>8,5</b>	<b>8,0</b>	<b>8,4</b>
Время 90 % степени вулканизации (t' 90), мин	14,0÷20,0	<b>13,7</b>	<b>14,8</b>	15,5	15,4	15,2	14,2	14,5	14,7	14,0	<b>15,1</b>	<b>15,0</b>	<b>14,5</b>	<b>14,9</b>

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	
Оценка диспергирования наполнителя в резиновой смеси															
Эффект Пейна	$G'_{2\%}$ , кПа	—	<b>166</b>	<b>150</b>	—	—	—	—	—	—	—	<b>155</b>	<b>161</b>	<b>164</b>	<b>155</b>
	$\Delta G'_{(2-30)\%}$ , кПа	—	<b>64</b>	<b>56</b>	—	—	—	—	—	—	—	<b>54</b>	<b>64</b>	<b>59</b>	<b>62</b>
Упруго-прочностные свойства вулканизатов (при продолжительности вулканизации 35 мин)															
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 22,0	<b>26,5</b>	<b>27,0</b>	25,0	25,7	24,4	25,0	24,6	24,6	24,6	24,6	<b>26,3</b>	<b>25,9</b>	<b>26,8</b>	<b>27,1</b>
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	не менее 9,8	<b>15,6</b>	<b>15,2</b>	14,0	14,1	14,6	13,2	13,3	12,5	13,0	13,0	<b>15,0</b>	<b>14,9</b>	<b>15,6</b>	<b>15,3</b>
Относительное удлинение при разрыве, %	400÷650	<b>450</b>	<b>480</b>	550	550	520	540	540	530	500	500	<b>520</b>	<b>510</b>	<b>490</b>	<b>510</b>

Упруго-прочностные свойства вулканизатов (при продолжительности вулканизации 50 мин)														
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 22,0	<b>26,9</b>	<b>25,4</b>	23,8	23,6	23,6	22,2	23,3	23,4	23,4	<b>27,2</b>	<b>27,3</b>	<b>26,8</b>	<b>26,6</b>
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	не менее 9,8	<b>17,7</b>	<b>17,0</b>	14,8	14,8	14,0	15,6	14,6	14,4	15,5	<b>16,3</b>	<b>16,7</b>	<b>17,3</b>	<b>17,5</b>
Относительное удлинение при разрыве, %	400÷650	<b>420</b>	<b>460</b>	440	440	420	440	480	480	480	<b>480</b>	<b>480</b>	<b>460</b>	<b>480</b>

Из таблицы 15 следует, что в период проведения первого этапа опытно-промышленного выпуска значение вязкости по Муни достигло 53-54 ед. Муни, для второго этапа характерно значение вязкости, равное (48-52 ед. Муни), что значительно ниже результатов до проведения эксперимента, где максимальное значение вязкости по Муни достигало 57 ед. Муни. Так же следует отметить, что в период первого и второго этапа значение параметра вязкость по Муни приблизилось к контрольным образцам.

По показателю полупериода релаксации уже на первом этапе наблюдаются улучшения результатов по сравнению с периодом до проведения опытно-промышленного выпуска. Так на первом этапе значение полупериода релаксации варьировалось в пределах (1,2-1,1) с, а на втором этапе уменьшилось до (0,6-0,7) с. В то время как до проведения эксперимента значение полупериода релаксации находилось в диапазоне (1,3-1,7) с. Образцы каучука марки БСК-1502 на первом этапе опытно-промышленных испытаний приблизились к значению контрольных образцов по показателю полупериода релаксации, а уже на втором этапе достигли уровня контрольных образцов (СКС-30АРК (0,99), SINOPEC (0,8)).

Вулканизационные характеристики резиновых смесей, полученных из каучуков первого и второго этапа находятся примерно на одном уровне относительно друг друга и входят в нормы, установленные техническими условиями. Резиновые смеси на основе образцов первого этапа приближаются по своим значениям к контрольным образцам, а уже на втором этапе находятся почти на одном уровне с эталонами.

Качество диспергирования технического углерода в резиновых смесях, полученных на основе образцов каучука марки БСК-1502 как для первого, так и для второго этапа соответствует результатам смесей на основе контрольных образцов. Результаты анализа упруго-прочностных свойств вулканизатов показывают, что при времени вулканизации 35 минут и 50 минут для обоих этапов значения таких показателей как условная прочность при растяжении, условное напряжение при 300% удлинении, относительное удлинение при разрыве входят в нормы,



установленные техническими условиями. Рассмотрим результаты испытаний по этим критериям при времени вулканизации 35 минут. Если до проведения опытно-промышленного выпуска условная прочность при растяжении варьировала в диапазоне (24,4-24,6) МПа, то уже на первом этапе эксперимента прочностные характеристики улучшились и составили (26,3-25,9), что приблизило их к значениям контрольных образцов. Для второго этапа опытно-промышленных испытаний характерно еще более сильное увеличение прочности (27,1-26,8) Мпа. Для контрольных образцов характерно значение прочности 26,5МПа (СКС), 27,0 МПа (SINOPEC).

Аналогичные изменения наблюдаем и для параметра условное напряжение при 300% удлинении. Если до проведения опытно-промышленного выпуска этот показатель находился в диапазоне (13,0-14,6) Мпа, то уже на первом этапе он достиг уровня (14,9-15,0), а на втором – (15,3-15,6), что соответствует результатам испытаний вулканизатов, изготовленных на основе эталонных образцов 15,6 МПа (СКС), 15,2 МПа (SINOPEC).

По показателю относительное удлинение при разрыве вулканизаты приблизились к уровню контрольных, но не достигли характерных для них значений, оставаясь на уровне (490-510) %.

Проанализируем упруго-прочностные характеристики при времени вулканизации 50 минут. Если до проведения опытно-промышленного выпуска условная прочность при растяжении варьировала в диапазоне (22,2-23,8) МПа, то результатом проведения опытно-промышленных испытаний стало значительное увеличение прочности и достижение значений контрольных образцов 26,9МПа (СКС), 25,4 МПа (SINOPEC). Так для первого этапа уровень прочности варьировал в пределе (27,2-27,3) Мпа, а для второго составил (-26,6-26,8) Мпа.

Аналогичные изменения наблюдаем и для параметра условное напряжение при 300% удлинении. Если до проведения опытно-промышленного выпуска этот показатель находился в диапазоне (14,0-14,8) Мпа, то уже на первом этапе он достиг уровня (16,3-16,7), а на втором – (17,3-17,5), что соответствует результатам

испытаний вулканизатов, изготовленных на основе эталонных образцов 17,7 МПа (СКС), 17,0 МПа (SINOPEC).

По показателю относительное удлинение при разрыве вулканизаты приблизились к уровню контрольных, но не достигли характерных для них значений, оставаясь на уровне (460-480) %.

Таким образом, по результатам проведения опытно-промышленного выпуска каучука марки БСК-1502 по показателям, характеризующим пласто-эластические свойства каучука (вязкость по Муни, полупериод релаксации) наблюдается значительное снижение их значений, что говорит об уменьшении влияния эластических свойств на поведение каучука. Также это подтверждает и улучшение таких технологических свойств резиновых смесей, как вулканизационные и упруго-прочностные характеристики. Кроме того, по всем представленным показателям каучук приближается к значениям эталонных образцов, в отличии от периода до проведения эксперимента. Причем на втором этапе при строгом соответствии конверсии процесса и температуры полимеризации нормам технологического регламента образцы каучука полностью соответствуют контрольным.

Таблица 16 – Результаты расширенных испытаний образцов каучука марок СКМС-30АРКМ-15 и СКС-30АРКМ-15

Наименование показателя	Норма ТУ 2294-044-48158319-2010 с изм. № 3, ГОСТ 11138	АО «ВСК»	ООО «СТЛТ»					
			Период до проведения ОПВ				Период ОПВ	
						1 этап	2 этап	
		СКС-30АРКМ-15	1	2	3	4	5	6
Конверсия, %		—	77	76	78	76	<b>73</b>	<b>67</b>
Пласто-эластические показатели каучуков								
Вязкость по Муни, ММЛ 1+4 (100 <sup>0</sup> С)	47÷56	<b>52</b>	53	53	55	54	<b>51</b>	<b>51</b>
Полупериод релаксации, τ <sub>1/2</sub>	—	<b>1,5</b>	2,3	2,3	2,3	1,9	<b>1,7</b>	<b>1,5</b>
Площадь релаксации, М-с	—	—	698	727	753	688	<b>643</b>	<b>641</b>
Вулканизационные характеристики резиновых смесей								
Минимальный крутящий момент (ML), дН×м	1,60÷3,60	<b>2,04</b>	1,96	1,80	1,80	2,12	<b>2,01</b>	<b>1,92</b>
Максимальный крутящий момент (MH), дН×м	14,00÷20,00	<b>16,60</b>	15,72	14,61	14,91	15,87	<b>15,82</b>	<b>15,26</b>

			1	2	3	4	5	6	
Время до начала вулканизации ( $t_{s1}$ ), мин	2,0÷5,5	<b>4,7</b>	5,4	5,5	5,5	5,4	<b>5,0</b>	<b>4,7</b>	
Время 50 % степени вулканизации ( $t'_{50}$ ), мин	7,0÷11,0	<b>8,5</b>	9,6	9,2	9,2	9,2	<b>8,1</b>	<b>8,6</b>	
Время 90 % степени вулканизации ( $t'_{90}$ ), мин	14,0÷20,0	<b>14,8</b>	15,9	15,5	15,9	15,8	<b>14,2</b>	<b>14,6</b>	
Оценка диспергирования наполнителя в резиновой смеси									
Эффект Пейна	$G'_{2\%}$ , кПа	—	162	—	—	—	—	<b>167</b>	<b>166</b>
	$\Delta G'_{(2\%-30\%)}$ , кПа	—	73	—	—	—	—	<b>85</b>	<b>74</b>
Упруго-прочностные свойства вулканизатов (при продолжительности вулканизации 35 мин)									
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 21,0	<b>22,4</b>	21,4	21,5	21,2	21,0	<b>23,5</b>	<b>23,1</b>	
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	не менее 9,8	<b>13,6</b>	12,1	12,3	12,4	12,9	<b>13,4</b>	<b>13,3</b>	
Относительное удлинение при разрыве, %	400÷650	<b>480</b>	480	450	460	450	<b>490</b>	<b>480</b>	

Упруго-прочностные свойства вулканизатов (при продолжительности вулканизации 50 мин)								
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 21,0	<b>22,6</b>	21,8	21,6	21,8	21,7	<b>24,9</b>	<b>24,0</b>
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	не менее 9,8	<b>14,0</b>	13,6	13,6	13,5	13,4	<b>14,1</b>	<b>14,2</b>
Относительное удлинение при разрыве, %	400÷650	<b>460</b>	460	470	460	460	<b>480</b>	<b>470</b>

Из таблицы 16 следует, что в период проведения первого и второго этапа опытно-промышленного выпуска значение вязкости по Муни находилось в пределах 51 ед. Муни, что ниже результатов до проведения эксперимента, где значение вязкости по Муни достигало (53-55) ед. Муни. Так же следует отметить, что в период первого и второго этапа значение параметра вязкость по Муни приблизилось к контрольному образцу – 52 ед. Муни.

По показателю полупериода релаксации уже на первом этапе наблюдаются улучшения результатов по сравнению с периодом до проведения опытно-промышленного выпуска. Так на первом этапе значение полупериода релаксации составило 1,7 с, а на втором этапе уменьшилось до 1,5 с. В то время как до проведения эксперимента значение полупериода релаксации находилось в диапазоне (1,9-2,3) с. Образцы каучука марки СКМС 30-АРКМ 15 на первом этапе опытно-промышленных испытаний приблизились к значению контрольного образца по показателю полупериода релаксации, а уже на втором этапе достигли его уровня - 1,5 с.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей, полученных из каучуков первого и второго этапа находятся примерно на одном уровне относительно друг друга и входят в нормы, установленные техническими условиями. Резиновые смеси на основе образцов первого этапа приближаются по своим значениям к контрольным образцам, а уже на втором этапе находятся почти на одном уровне с эталонами.

Качество диспергирования технического углерода в резиновых смесях, полученных на основе образцов каучука марки СКМС 30 АРКМ 15 как для первого, так и для второго этапа соответствует результатам смесей на основе контрольного образца.

Результаты анализа упруго-прочностных свойств вулканизатов показывают, что при времени вулканизации 35 минут и 50 минут для обоих

этапов значения таких показателей как условная прочность при растяжении, условное напряжение при 300% удлинении, относительное удлинение при разрыве входят в нормы, установленные техническими условиями. Рассмотрим результаты испытаний по этим критериям при времени вулканизации 35 минут. Если до проведения опытно-промышленного выпуска условная прочность при растяжении варьировала в диапазоне (21,0-21,5) МПа, то в период проведения опытно-промышленных испытаний находилась в пределах (23,1-23,5) МПа, что даже лучше по сравнению с контрольным образцом – 22,4 МПа.

Аналогичные изменения наблюдаем и для параметра условное напряжение при 300% удлинении. Если до проведения опытно-промышленного выпуска этот показатель находился в диапазоне (12,1—12,9) Мпа, то за время эксперимента он достиг уровня (13,3-13,4) Мпа, что соответствует значению контрольного образца – 13,6 МПа.

По показателю относительное удлинение при разрыве вулканизаты, изготовленные в период опытно-промышленного выпуска находятся на одном уровне с периодом до эксперимента и с контрольным образцом.

Проанализируем упруго-прочностные характеристики при продолжительности времени вулканизации 50 минут. Если до проведения опытно-промышленного выпуска условная прочность при растяжении варьировала в диапазоне (21,6-21,8) МПа, то результатом проведения опытно-промышленных испытаний стало значительное увеличение прочности до пределов (24,0-24,9) МПа, что даже выше значения контрольного образца 22,6МПа.

Аналогичные изменения наблюдаем и для параметра условное напряжение при 300% удлинении. Если до проведения опытно-промышленного выпуска этот показатель находился в диапазоне (13,4-13,6) Мпа, то после проведения экспериментов достиг предела, равного (14,1-14,2)МПа, что соответствует значению контрольного образца – 14,0 МПа.

По показателю относительное удлинение при разрыве вулканизаты, изготовленные в период опытно-промышленного выпуска находятся на одном уровне с периодом до эксперимента и с контрольным образцом.

Таким образом, по результатам проведения опытно-промышленного выпуска каучука марки СКМС 30 АРКМ -15 по показателям, характеризующим пласто-эластические свойства каучука (вязкость по Муни, полупериод релаксации) наблюдается значительное снижение их значений, что говорит об уменьшении влияния эластических свойств на поведение каучука. Также это подтверждает и улучшение таких технологических свойств резиновых смесей, как вулканизационные и упруго-прочностные характеристики. Кроме того, по всем представленным показателям каучук приближается к значениям эталонных образцов, в отличии от периода до проведения эксперимента. Причем на втором этапе при строгом соответствии конверсии процесса и температуры полимеризации нормам технологического регламента образцы каучука полностью соответствуют контрольным.

В таблице 17 представлены результаты испытаний каучука марки БСК-1502 до и после проведения опытно-промышленного выпуска по показателям, характеризующему молекулярно-массовое распределение и обрабатываемость в образцах.

Таблица 17 – Результаты анализа молекулярных характеристик на приборе RPA-2000 каучука марок СКС-30АРК, SINOPEC и БСК-1502

\*ОПВ-опытно-промышленный выпуск



Период	№ партии	Конверсия , %	Наименование показателя
			Молекулярно-массовое распределение ( $1/\Delta t_{g(0,1-20)Гц}$ )
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>7</i>
	<b>SINOPEC</b>	—	<b>3,2</b>
	СКС-30АРК	—	<b>3,3</b>
До проведения ОПВ*	1	77	5,7
	2	78	6,5
	3	77	5,8
	4	77	5,4
	5	77	5,1
	6	79	6,4
	7	78	5,2
	8	80,5	5,9
	9	75	5,0
	10	78	4,6
	11	77	6,2
	12	74	6,0
	13	73	5,2
	14	73,5	5,5
	15	73	4,2
	16	74	4,9
	17	76	5,1
	18	71	6,2
	19	75	5,9

Продолжение таблицы 17			
2	3	4	
20	75	5,7	
21	74	5,6	
22	75	5,4	
23	77	5,0	
24	74	4,5	
25	71,5	4,4	
26	76,5	5,4	
27	75	4,5	
28	75	4,7	
29	76	5,3	
30	74	5,1	
31	73	5,3	
32	73	5,6	
33	74	4,8	
34	66	4,9	
1 этап проведения	35	68	4,3
	36	68	4,3
	37	68	4,1
	38	68	4,4
	39	72	3,9
	40	68	3,9
	41	70	3,9

ОПВ	<b>42</b>	<b>68</b>	<b>3,6</b>
	43	68	3,8
	44	68	3,8
	45	71	4,0
2 этап проведения ОПВ	46	72	3,5
	47	71	3,5
	48	68	3,3
	<b>49</b>	<b>71</b>	<b>3,4</b>
	<b>50</b>	<b>71</b>	<b>3,4</b>
	51	69	3,3

Анализ данных таблицы 17 показывает, что до проведения опытно-промышленных испытаний при уровне конверсии (71,5-80,5)%, что значительно выше требований технического регламента (68-72)% значение молекулярно-массового распределения образцов каучука марки БСК-1502 варьировалось в диапазоне (4,4-6,5). В период первого этапа опытно-промышленных испытаний, характеризуемого конверсией (68-72)%, что соответствует требованиям технологического регламента и температурой чуть выше незначительных норм наблюдалось снижение величины молекулярно-массового распределения до диапазона (4,4-3,6). Для второго этапа характерно строгое выдерживание условий, установленных регламентом производства. В результате молекулярно-массовое распределение составило (3,3-3,5), что находится на одном уровне с результатами испытаний контрольных образцов 3,2(СКС), 3,3(SINOPEC) . Снижение значения молекулярно-массового распределения в каучуках свидетельствует о расширении молекулярно-массового распределения.

В таблице 18 представлены результаты испытаний каучука марки СКМС-30 АРКМ -15 до и после проведения опытно-промышленного выпуска

по показателям, характеризующему молекулярно-массовое распределение в образцах.

Таблица 18 – Результаты анализа молекулярных характеристик на приборе РРА-2000 каучука марок СКС-30АРК-15 и СКМС-30 АРКМ -15

Таблица 10 – Результаты анализа молекулярных характеристик на приборе РРА-2000 и обрабатываемости каучука марок СКС-30АРКМ-15 и СКМС-30АРКМ-15

№ партии	Конверсия, %	Наименование показателя
		Молекулярно-массовое распределение ( $1/\Delta t_{g(0,1-20)Гц}$ )
<b>СКС-30АРКМ-15</b>	—	<b>3,8</b>
1	79	6,3
2	80	6,1
3	79	5,5
4	78	6,4
5	77	7,0
6	77	6,2
7	77	6,2
8	76	5,2
9	76	6,1
10	74,5	6,2
11	75	4,8
12	76	4,7
13	78	5,7
14	74,5	6,2
15	73,5	6,3

Продолжение таблицы 18

16	76	5,4
17	78	6,6
18	79	5,3
19	76,5	5,1
20	78	5,3
21	76	5,0
22	76	4,9
Период проведения ОПВ 1 этап		
23	71	4,9
24	72	4,6
25	71	4,8
26	72	4,8
27	72	4,4
28	68	4,5
Период проведения ОПВ 2 этап		
29	68	3,9
30	68	4,3
31	71	4,1
32	72	4,3

Анализ данных таблицы 18 показывает, что до проведения опытно-промышленных испытаний при уровне конверсии (73,5-80,0)%, что значительно выше требований технического регламента - (68-72)% значение молекулярно-массового распределения образцов каучука марки СКМС-30АРКМ-15 варьировалось в диапазоне (4,7-7,0). В период первого этапа

опытно-промышленных испытаний, характеризуемого конверсией (68-72)%, что соответствует требованиям технологического регламента и температурой чуть выше незначительных норм наблюдалось снижение величины молекулярно-массового распределения до диапазона (4,4-4,9). Для второго этапа характерно строгое выдерживание условий, установленных регламентом производства. В результате молекулярно-массовое распределение составило (3,9-4,3), что находится на одном уровне с результатами испытаний контрольного образцов 3,9. Снижение значения молекулярно-массового распределения в каучуках свидетельствует о расширении молекулярно-массового распределения.

#### **4. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В БУТАДИЕН-А-МЕТИЛСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ МАРОК СКМС-30АРКМ-15 И БСК-1502 С ПРИМЕНЕНИЕМ АНАЛИЗАТОРА RPA-2000**

##### **4.1 ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ЧАСТОТ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В БУТАДИЕН-А-МЕТИЛСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКАХ МАРОК СКМС-30АРКМ-15 И БСК-1502 НА RPA-2000.**

Проведение опытно-промышленных выпусков каучуков эмульсионной полимеризации в различных технологических условиях и мониторинг пласто-эластических и релаксационных характеристик каучуков марки СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 в течение 2017 и 2018 г. экспериментально показали, что отклонение в технологическом процессе, приводит к изменению в молекулярной структуре каучуков и особенно хорошо это характеризует такой параметр, как молекулярно-массовое распределение.

Одним из способов оценки молекулярно-массового распределения является гельпроникающая хроматография, но метод требует значительного количества времени на пробоподготовку, подготовку самого прибора и непосредственно сам анализ.

Одним из современных вариантов оценки молекулярно-массового распределения является воздействие на образец сдвиговой деформации при различных значениях частот реализовать его можно посредством прибора RPA-2000. Устройство позволяет изменять частоту сдвига в ряду 0,05...33,3 Гц, для того чтобы определить какой ряд частот наиболее подходит для исследования молекулярно-массового распределения в бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуках марки СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 проведен тестирование соответствующих образцов варьируя различные частотные режимы. Результат данного эксперимента представлен в таблице 19.

Таблица 19 – Подбор оптимального частотного ряда для оценки молекулярно-массового распределения на RPA-2000 в бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуках марки СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502

Шифр образца	$\tan\delta$ при 0,05Гц	$\tan\delta$ при 0,1Гц	$\tan\delta$ при 2Гц	$\tan\delta$ при 5 Гц	$\tan\delta$ при 10 Гц	$\tan\delta$ при 15 Гц	$\tan\delta$ при 20 Гц	$\tan\delta$ при 30 Гц	$\tan\delta$ при 33,3 Гц
<b>Для каучука марки СКМС-30АРКМ-15:</b>									
1	0,457	0,456	0,243	0,242	0,245	0,245	0,156	0,153	0,156
2	0,428	0,424	0,225	0,220	0,223	0,224	0,145	0,142	0,143
3	0,440	0,443	0,234	0,231	0,230	0,234	0,147	0,147	0,146
4	0,475	0,472	0,250	0,254	0,251	0,255	0,161	0,165	0,164
5	0,460	0,454	0,240	0,243	0,242	0,241	0,160	0,165	0,161
6	0,480	0,481	0,247	0,248	0,246	0,249	0,169	0,168	0,170
<b>Для каучука марки БСК-1502:</b>									
7	0,410	0,407	0,209	0,210	0,211	0,210	0,128	0,125	0,129
8	0,412	0,417	0,201	0,202	0,205	0,204	0,133	0,133	0,133
9	0,401	0,401	0,188	0,187	0,189	0,185	0,119	0,124	0,120
10	0,401	0,403	0,207	0,200	0,203	0,208	0,128	0,123	0,130
11	0,403	0,407	0,200	0,203	0,201	0,205	0,132	0,133	0,135
12	0,432	0,439	0,213	0,211	0,212	0,214	0,133	0,137	0,136
13	0,430	0,435	0,228	0,228	0,228	0,227	0,140	0,141	0,142
14	0,442	0,447	0,227	0,228	0,226	0,225	0,143	0,145	0,145

Из таблицы 19 следует, что при исследовании молекулярно-массового распределения каучуков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 наиболее оптимальным является изменение частоты в ряду 0,1, 2,20 Гц, так как именно

в этих точках наблюдается резкое изменение значений  $\tan\delta$ . В точке 0,05 Гц значение этого параметра находится на одном уровне с точкой 0,1 Гц. В точках 5,10,15 Гц величина молекулярно-массового распределения почти не отличается от величины этого показателя в точке 2 Гц. При частоте 30 и 33,3 Гц значение  $\tan\delta$  одинаково с его значением в точке 20 Гц.

#### **4.2 РАСЧЕТ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЛЯ ОЦЕНКИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В БУТАДИЕН-А-МЕТИЛСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКАХ МАРКИ СКМС-30АРКМ-15 И БСК-1502 НА ПРИБОРЕ RPA-2000.**

На основании выбранного режима частот была разработана методика для оценки молекулярно-массового распределения в бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуках марки СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 на приборе RPA-2000.

Назначение и область применения методики оценки молекулярно-массового распределения в бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуках марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 с применением анализатора RPA-2000 заключается в экспресс - оценке молекулярно-массового распределения в бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуках марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 на приборе RPA-2000 с целью своевременного выявления некачественной продукции с минимальными затратами времени на пробоподготовку образцов, подготовку прибора к испытанию и на непосредственное проведение анализа.

Сущность метода измерения, на котором основана данная методика заключается в определении коэффициента механических потерь ( $1/\Delta t g\delta$ ), осуществляемое непосредственно в камере прибора RPA-2000 при температуре 100°C при воздействии на образец деформации сдвига при переменной частоте, изменяемой в диапазоне (0,1,2,20,0 Гц).

Результатом разработки методики стал расчет погрешности измерений в виде внутрилабораторной прецизионности ( $R_{mn}$ ) результатов измерений



значений  $(1/\Delta t_{g(0,1-20)Гц})$  при доверительной вероятности  $P=0,95$ . По результатам метрологических расчетов для каучука марки СКМС 30АРКМ-15 значение  $R_{mn}$  составило 1,3, а для БСК-1502 - 1,5

Для проведения анализа молекулярно-массового распределения в полимерах применяют следующие средства и материалы: анализатор перерабатываемости каучуков и резин RPA-2000, электронные весы для пробоподготовки, полиэфирную пленку, толщиной 15-25 мкм для того, чтобы предохранить полуформу прибора от загрязнения каучуковыми материалами. Пленка данной толщины не оказывает влияние на результат испытания согласно исследованиям разработчиков RPA-2000.[18]

При выполнении анализа необходимо соблюдать требования безопасного проведения работ, изложенные в ГОСТ 12.1.004. Лабораторное помещение, в котором проводят испытание должно соответствовать требованиям безопасности по ГОСТ 12.1.004 и быть оборудовано средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.[19]

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие квалификацию лаборанта химического анализа не ниже 5-го разряда, владеющие техникой выполнения анализа, обученные безопасным приемам труда в химической лаборатории.[20]

При выполнении измерений должны соблюдаться следующие условия: частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц; напряжение в сети  $(220 \pm 10)$  В, подводка сжатого воздуха, с давлением  $(0,4-0,5)$  МПа. Перед проведением испытания следует проверить давление подвода сжатого воздуха, так как недостаточное усилие смыкания полуформ может привести к искажению результатов анализа или к возникновению ошибки. Условия режима испытания для оценки молекулярно-массового распределения в бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуках марки СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 на приборе RPA-2000 представлены в таблице 20.

Таблица 20- Условия режима испытания для оценки молекулярно-массового распределения в бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучуках марки СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 на приборе RPA-2000

<b>Этапы</b>	<b>Время (Time), мин (min)</b>	<b>Температура (temperature), °C</b>	<b>Деформация (angel), %</b>	<b>Частота (frequency ) ,Гц(Hz)</b>
Проверка готовности к испытанию (Ready)	0	100	2,8	0,5
Кондиционирование образца (Delay 01)	5		2,8	0,5
Вариация частоты (Freq 02)	2		7,0	0,1;0,2;20

Режим испытания подбирались на основе требований ASTM D 6204, рекомендаций разработчика и экспериментальным подбором диапазона частот, изложенным ранее.

Для проведения измерений подготавливают два образца массой (4,0-4,5) г. Масса образца подобрана на основе рекомендаций ASTM D 6204.

Перед проведением анализа необходимо запрограммировать прибор на выполнение нужной операции и внести информацию по исследуемому образцу в память компьютера. Для этого в программе «Workbench» выбирают необходимый режим испытания с наименованием «ММР СКМС-30АРКМ-15/БСК-1502» и вводят данные образца (номер партии, марка каучука, шифр образца). Проверяют готовность прибора к проведению испытания (в первую очередь прогрелась ли камера до нужной температуры) по загоревшемуся зеленым цветом индикатору «READY» и помещают испытуемый образец в центр нижней полуформы. После завершения испытания результаты можно извлечь из вкладки «Test Results» программы «Explorer».

За результат испытания принимают показатель коэффициента механических потерь ( $1/\Delta \text{tg}_{(0,1-20)\Gamma_{\text{ц}}}$ ), вычисленный по формуле (10):

$$1/\Delta \text{tg}_{\delta} = \frac{1}{\text{tg}_{\delta_{0,1\Gamma_{\text{ц}}}} - \text{tg}_{\delta_{20,0\Gamma_{\text{ц}}}}} \quad (10)$$

Расчет метрологических характеристик для данной методики проводили в соответствии с методическими указаниями РМГ 61-2010 для оценки показателя внутрилабораторной прецизионности методики рассчитаны –  $X_m$  – общие средние значения результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, и их средние квадратические отклонения ( $S_m$ ) по формулам (11) и (12)

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^L X_{mi}}{L}; \quad (11)$$

$$S_m = \frac{\sum_{i=1}^L (X_m - X_{mi})^2}{L-1}. \quad (12)$$

На основании полученных значений проверена пригодность результатов  $X_{\min(\max)}/X_{\min(\min)}$  для дальнейших расчетов, используя критерий Граббса. Значение критерия Граббса  $GR_m$  рассчитали по формуле (13):

$$GR_{m, \max} = \frac{X_{m, \max} - X_m}{S_m} \quad (13)$$

и сравнили его с табличным значением этого критерия  $GR_{\text{табл}}$  для числа степеней свободы  $f = L$ , соответствующего числу результатов анализа и принятой доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

В данной работе:  $f = 4$ ,  $GR_{\text{табл}} = 1,481$ .

Если  $GR_{\max} < GR_{\text{табл}}$ , то результаты  $X_{m, \max}/X_{m, \min}$  для дальнейших расчетов принимаются.

Рассчитали среднее квадратичное отклонение результатов анализа  $m$ -го образца для оценивания, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности по формуле 14:

$$S_{R, m} = \frac{\sum_{i=1}^{L'} (X_m - X_{mi})^2}{L' - 1} \quad (14)$$

где  $L'$  – число неотброшенных результатов.

Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде средне квадратичного отклонения–  $\sigma_{R,l,m}$  установили, принимая равным  $S_{R,m}$  по формуле 15:

$$\sigma_{R,l,m} = S_{R,m} \quad (15)$$

Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде предела внутрилабораторной прецизионности  $R_{l,m}$  рассчитали согласно формуле 16:

$$R_{l,m} = Q(P, 2) \times \sigma_{l,m} \quad (16)$$

$$Q(P, 2) = 2,77 \text{ при } P = 0,95$$

Предел внутрилабораторной прецизионности – это допускаемое для принятой вероятности 95 % расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Результаты экспериментов и расчетов метрологических характеристик представлены в таблицах 21-22.

Таблица 21 – Результаты статистической обработки значения коэффициента механических потерь ( $1/\Delta t_{g(0,1-20)ГЦ}$ ) для каучука марки СКМС-30АРКМ-15

Номер образца ( $m = 1 \dots M$ )	Число проб образца, $L$	Значение $1/(tg_{0,1ГЦ-20ГЦ})$ ,	Среднее арифметическое значение, $X_m$	Квадрат отклонения результата определения, $\Delta X_{mi}^2$	Сумма квадратов отклонений, $\sum \Delta X_m^2$	$S_m$	$GR_{max}$	Сравнение с $GR_{табл}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	3,8	3,80	0,0000	0,0200	0,0816	1,226	1,226 < 1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	3,8		0,0000				
	3	3,9		0,0100				
	4	3,7		0,0100				
2	1	4,1	4,08	0,0004	0,0876	0,1709	1,287	1,287 < 1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	3,9		0,0324				
	3	4,3		0,0484				
	4	4,0		0,0064				

1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	1	4,3	4,43	0,0169	0,2076	0,2631	1,406	1,406<1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	4,4		0,0009				
	3	4,2		0,0529				
	4	4,8		0,1369				
4	1	4,7	4,90	0,0400	0,0800	0,1633	1,225	1,225<1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	4,9		0,0000				
	3	5,1		0,0400				
	4	4,9		0,0000				
5	1	5,1	5,28	0,0324	0,0247	0,2873	1,462	1,462<1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	5,7		0,1764				
	3	5,1		0,0324				
	4	5,2		0,0064				
6	1	4,7	5,38	0,4624	0,6276	0,4574	0,700	0,700<1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	5,6		0,0484				
	3	5,7		0,1024				
	4	5,5		0,0144				
7	1	5,6	5,53	0,0049	1,3476	0,6702	1,298	1,298<1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	6,4		0,7569				
	3	4,8		0,5329				
	4	5,3		0,0529				
8	1	5,9	5,93	0,0009	0,6876	0,4787	1,400	1,400<1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	5,5		0,1849				
	3	6,6		0,4489				
	4	5,7		0,0529				
9	1	10,3	9,35	0,9025	5,1300	1,3077	0,803	0,803<1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	7,6		3,0625				
	3	9,1		0,0625				
	4	10,4		1,1025				
10	1	11,1	10,65	0,2025	0,6900	0,4796	0,938	0,938<1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	10,1		0,3025				
	3	10,4		0,0625				
	4	11,0		0,1225				

По результатам таблицы 21 рассчитаем среднеквадратическое отклонение и предел внутрिलाбораторной воспроизводимости:

$$S_{R,m} = \sqrt{\frac{8,9027}{40-1}} = 0,4778$$

$$\sigma_{R,m} = S_{R,m} = 0,4778$$

$$R_{L,m} = 2,77 * 0,4778 = 1,3235 = 1,3$$

Таким образом, допустимое расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности 95 % для каучуков марки СКМС-30АРКМ-15 составляет  $R_{л,м} = 1,3$ .

Таблица 22– Результаты статистической обработки значения коэффициента механических потерь БСК-1502

Номер образца ( $m = 1 \dots M$ )	Число проб образца, $L$	Значение $1/(tg\alpha_{1ГЦ-20ГЦ})$	Среднее арифметическое значение, $X_m$	Квадрат отклонения результата определения, $\Delta X_{mi}^2$	Сумма квадратов отклонений, $\sum \Delta X_m^2$	$S_m$	$GR_{max}$	Сравнение с $GR_{табл}$
1	1	3,8	3,88	0,0064	0,0276	0,0959	1,251	1,251 < 1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	4,0		0,0144				
	3	3,9		0,0004				
	4	3,8		0,0064				
2	1	4,1	4,20	0,0100	0,1000	0,1826	1,095	1,095 < 1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	4,0		0,0400				
	3	4,4		0,0400				
	4	4,3		0,0100				
3	1	5,7	5,58	0,0144	0,0676	0,1501	0,799	0,799 < 1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	5,4		0,0324				
	3	5,5		0,0064				
	4	5,7		0,0144				
4	1	5,7	5,80	0,0100	0,1000	0,1826	1,095	1,095 < 1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	5,9		0,0100				
	3	5,6		0,0400				
	4	6,0		0,0400				
5	1	6,4	6,18	0,0484	0,0876	0,1709	1,287	1,287 < 1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	6,2		0,0004				
	3	6,0		0,0324				
	4	6,1		0,0064				

6	1	7,5	7,85	0,1225	0,6100	0,4509	1,442	1,442<1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	7,6		0,0625				
	3	7,8		0,0025				
	4	8,5		0,4225				
7	1	14,3	12,15	4,6225	11,5700	1,9639	1,100	1,100<1,481 Результат пригоден для расчетов
	2	10,8		1,8225				
	3	10,2		3,8025				
	4	13,3		1,3225				

По результатам таблицы 14 рассчитаем среднеквадратическое отклонение и предел внутрилабораторной воспроизводимости:

$$S_{R,m} = \frac{\sqrt{12,5628}}{28-1} = 0,5532$$

$$\sigma_{R,l,m} = S_{R,m} = 0,5532$$

$$R_{l,m} = 2,77 * 0,5532 = 1,5$$

Таким образом, допустимое расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности 95 % для каучуков марки БСК-1502 составляет  $R_{l,m} = 1,5$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении данной работы был проведен периодический мониторинг пласто-эластических и релаксационных характеристик бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных каучков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 по показателям: «Вязкость по Муни», «Полупериод релаксации», «Площадь под кривой релаксации», «Обрабатываемость», «Молекулярно–массовое распределение» на протяжении 2018 г. Полученные результаты сравнили с результатами 2017 г. и обнаружили, значительное ухудшение свойств каучука по этим критериям. В 2018 г. По сравнению с 2017 г. Наблюдалось резкое увеличение значений параметров вязкость по Муни, полупериод релаксации, площадь под кривой релаксации, обрабатываемость и молекулярно-массовое распределение, что свидетельствует об увеличении жесткости каучука, о преобладании в его молекулярном составе высокомолекулярных фракций и как следствие, говорит об усилении эластических свойств в каучуке по сравнению с пластическими. Этот факт может являться причиной ухудшения переработки каучука в резиновую смесь, привести к неравномерному распределению в нем ингредиентов значительно ухудшить качество готового изделия.

Также в ходе данной работы были проведены исследования образцов каучков марок СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502, полученных в разных технологических условиях (при высокой конверсии и температуре, низкой конверсии и высокой температуре и низкой температуре и конверсии). В данных образцах помимо пласто-эластических свойств каучуков были определены еще вулканметрические свойства резиновых смесей, полученных на их основе и упруго-прочностные свойства вулканизатов. По результатам проведенных анализов было выявлено, что при отклонении от норм технологического регламента качество каучука и смесей на его основе значительно снижается. В то время как при строгом соблюдении норм



технологического регламента каучук по вышеперечисленным характеристикам находится на одном уровне с эталонными образцами.

По результатам проведенных исследований была подтверждена необходимость разработки методики оценки молекулярно-массового распределения в каучуках СКМС-30АРКМ-15 и БСК-1502 на приборе РРА-2000. Был произведен расчет метрологических характеристик и рассчитан предел внутрилабораторной прецизионности  $R_{mn}$ . По результатам расчетов для каучука марки СКМС 30АРКМ-15 значение  $R_{mn}$  составило 1,3, а для БСК-1502 - 1,5.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. ASTM D 6601 – 02 «Standard Test Method for Rubber Properties— Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer»
2. ASTM D 6204 – 01 «Standard Test Method for Rubber— Measurement of Unvulcanized Rheological Properties Using Rotorless Shear Rheometers»
3. Dick J.S., Pawlowski H.A. Applications for Stress Relaxation from the Rubber Process Analyzer in the Characterization and Quality Control of Rubber. (October 1995). Published in Rubber World, Jan. 1997.
4. Dick J.S. The Optimal Measurement and Use of Dynamic Properties from the Moving Die Rheometer for Rubber Compound Analysis. (May 1992). Published in Rubber World, January, 1994.
5. Dudowicz J., Freed K.F. Influence of blend compressibility on extrapolated zero-angle coherent scattering and spinodal: limitations of RPA analysis. *Macromolecules*, 1990, v. 23, no. 5, p. 1519-1526.
6. Voet A. Investigation of Carbon Chains in Rubber Vulcanizates by Means of Dynamic Electrical Conductivity / A. Voet, F.R. Cook // *Rubber Chemistry & Technology*. 1968. - Vol. 41. - P. 1207-1215.
7. Ludinsland H.D. RPA-studies into the silica/silica system / H.D. Ludinsland, J. Frohlich // *Rubber World*. 2001. - Vol. 224. - № 1. - P. 28-34.
8. Wang, S. Synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid nanocomposites / S. Wang, C. Long, X. Wang, L. Qiang, Q. Zongneng // *Jornal of Applied polymer Science*/ 1998. - Vol. 69.-P. 1557-1561.
9. Technical note. «Measuring visco-elastic properties using the MDR 2000 rheometer. Recent advances and applications». REF: LLN 89/4 Monsanto instruments and equipment. Marketing technical service.

10. Giannelis, E.P. Silicate dispersion and mechanical reinforcement in polysiloxane/layered silicate nanocomposites / D.F. Schmidt, E.P. Giannelis // Chem Mater. 2010. - Vol.22. - P. 167-174.

11. Адов М.В. Зависимость релаксационных характеристик резиновых смесей на основе этиленпропиленового каучука от содержания резинового порошка / М.В. Адов, П.Л.Краснов, А.Н. Сочнев, С.Я. Пичхидзе, Л.Г. Панова, В.С. Юровский // Композит-2010: материалы Междунар. конф. (Саратов, 30 июня-2 июля 2010 / СГТУ. – Саратов, 2010. – С. 4-6.

12. ASTM D 3346-12 «Стандартные методы испытаний свойств резины. Определение обрабатываемости эмульсионного SBR (бутадиен-стирольный каучук) с использованием вискозиметра Муни (Дельта Муни)».

13. ГОСТ Р 54554-2011 Смесей резиновые стандартные. Материалы, оборудование, методы смешения и приготовления вулканизированных пластин (с Изменением N 1)

14. ГОСТ Р 54552-2011 Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни (с Изменением N 1)

15. ГОСТ Р 54546. Каучуки бутадиен-нитрильные. Приготовление и испытание резиновых смесей

16. ГОСТ Р 54547-2011 Смесей резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров (с Изменением N 1)

17. Лебедева С.А., Илюшкина Н.Н., Пешехонова Г.И., Филиппова Ю.Н. «Освоение анализатора перерабатываемости резин РПА-2000». Отчет № 1710, НТЦ, ООО «Тольяттикаучук», Тольятти, 2014.

18. Папков В.Н., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства. – Воронеж, 2015, – с. 220-225.

19. Методика измерений СК 10060 «Определение тангенса угла механических потерь каучуков на приборе РРА 2000» для оценки разветвленности полимерных цепей (АО «ВСК»).
20. Семинар по применению прибора РРА-2000, Ярославль, 2006 г.
21. Семинар по применению прибора РРА-2000, Ярославль, 2011 г.
22. Мозгалев В.В., Прокопчук Н.Р., Рудницкий В.А. // Химия и технология органических веществ, материалов и изделий. 2011 г. Влияние величины и скорости деформирования на свойства эластомеров/
23. Шевченко В.М., «Вестник науки» «Применение анализатора РРА-2000 для экспресс-оценки молекулярно-массового распределения в каучуках эмульсионной полимеризации» - С.171-174
24. Шевченко В.М., «Альманах педагога» «Применение анализатора РРА-2000 для экспресс-оценки молекулярно-массового распределения в каучуках эмульсионной полимеризации»
25. Технологический регламент «Получения латекса СКМС-30АРК» ТР-Е-1-01-13 с дополнениями № 1-3.
26. Технологический регламент «Выделения бутадиен-метилстирольного каучука в установке Е-2» ТР-Е-2-27-15 с дополнением № 1-3.
27. Технологический регламент «Производства антиоксиданта ВС-1 в установке Е-2» ТР-Е-2-08-17.
28. Технологический регламент «Приема и откачки химического сырья и приготовления полуфабрикатов в Е-4» ТР-Е-1-23-14 с дополнением № 1.
29. ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования (с Изменением N 1)
30. ГОСТ Р 12.1.009-2009 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Термины и определения