

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 546.06.03

МАХКАМОВ БУНЁДЖОН ГАНИЖОНОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ
КАУЧУКОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ НА БАЗЕ
ГУП “ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ”**

ДИССЕРТАЦИОННАЯ

работа на соискание ученой степени магистра по специальности 5А320405 –
Химическая технология каучука и резин

Научный руководитель,
Д.т.н., профессор

Ибадуллаев А.С.

Представлено к защите на основании
решением заседания кафедры
«Технология высокомолекулярной соединении
и пластмасс» № _____ от “__” _____ 2013 года

Заведующий кафедры, к.х.н., доцент

Тешабаева Э.У.

Начальник отдела
«Магистратура» , к.т.н., доцент

Мухамедов К.М.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. КАУЧУКИ, ИСТОРИЯ, ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ (Литературный обзор).....	8
1.1 История производства синтетических каучуков.....	8
1.2 Синтетические каучуки - классификация, получение и применение.	16
1.3 Методы получения синтетических каучуков.....	24
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	30
2.1. Характеристика исходных материалов	30
2.2. Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей	31
2.3. Определение пластоэластических свойств резиновых смесей	32
2.4. Определение технических показателей вулканизатов	33
2.5. Определение технологических свойств резиновых смесей в процессе пластификации.....	34
ГЛАВА III. СИНТЕЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ И ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ЕГО ПРИМЕНЕНИЕМ...	35
3.1. Синтез синтетического каучука на основе местных сырьевых ресурсов	35
3.2. Технологические свойства эластомерных композиционных материалов, полученные с использованием местных сырьевых ресурсов.....	42
3.3. Физико-механические свойства эластомерных композиционных материалов, полученные с использованием местных сырьевых ресурсов.....	45
ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ УСКОРИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА.	52
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	59
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	67

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

- ГОСТ 25699.1-03 – метод отбора проб;
- ГОСТ 25699.2-03 – определения удельной условной поверхности;
- ГОСТ 25699.3-03 – определения иодного числа;
- ГОСТ 25699.4-03 – определения удельной адсорбционной поверхности;
- ГОСТ 25699.5-03 – определения адсорбции масла;
- ГОСТ 25699.6-03 – определения рН водной суспензии;
- ГОСТ 25699.7-03 – определения массовой доли потерь при 378 К;
- ГОСТ 25699.8-03 – определения зольности;
- ГОСТ 25699.9-03 – определения массовую долю общей серы;
- ГОСТ 25699.10-03 – определения массовой доли остатка после просева через сито с сеткой 05К;
- ГОСТ 10201-05 – определения жесткости и эластическое восстановление по Дефо;
- ГОСТ 415-05 – определения пластичности;
- ГОСТ 10722-06 – определения вязкости по Муни;
- ГОСТ 262-03 – определения твердости по Шору;
- ГОСТ 270-05 – определения упруго-прочностные свойства при растяжении;
- СЭВ 1217-03 – определения остаточной деформации при сжатии в условиях постоянной деформации;
- ГОСТ 2048-05 – определения теплообразование, остаточную деформацию и усталостную выносливость при многократном сжатии;
- ГОСТ 6950-03 – определения эластичности по отскоку;
- ГОСТ 408-03 – определения морозостойкости при растяжении;
- ГОСТ 412-06 – определения кольцевого модуля;

ВВЕДЕНИЕ

Решение и воплощение в жизнь задач поставленных перед Олий мажлисом республики Узбекистан президентом Каримовым И.А. является первостепенной и наиважнейшей областью применения научных разработок в промышленность. Поиск возможностей получения материалов аналогичным импортируемым, на основе местного сырья является наиболее целесообразным. Создание новых высоко реакционноспособных полимеров и полимерных продуктов в области химии, наряду с производством требует интенсивных поисков по созданию научных основ для получения полимеров обладающих комплексом ценных и прогнозируемых свойств. Одним из таких направления является разработка способов получения и исследования полимеров содержащих в своём составе макромолекулы с функциональными группами высокой полярности. Как установлено в этих макромолекулах полимеров имеется тенденция к улучшению свойств тех продуктов с которыми происходит реагирование, а именно: улучшение сорбционной активности, набухаемости, поверхностного натяжения, возрастание теплостойкости, увеличение биологической, физиологической совместимости ит.д. Целенаправленное исследование и подготовка теоретической базы для полноценного применения в различных отраслях техники, в качестве полимерных сорбентов, флокулянтов, экстрагентов редких и благородных металлов, поверхностно-активных веществ, активаторов, эмульгаторов, наполнителей и как основное направление аккумуляторов и структурообразователей почв. Решение проблемы синтеза полимеров с прогнозируемыми свойствами осуществляется совместно на стыке наук химиков, физиков и технологов. Основным этапом является решение вопросов установления связи условий синтеза полимера и его структурой, а как следствие свойств полимеров.

Актуальность темы. Развитие производства изделий из резин в Республике Узбекистан во многом обусловлено расширением их сырьевой базы и поиском новых высокоэффективных эластомеров и ингредиентов, в частности, синтетических каучуков. В этом аспекте одной из актуальных задач является разработка новых синтетических каучуков на основе местных сырьевых ресурсов. Разработка технологии получения СК для вышеуказанных целей позволит обеспечить растущую потребность резиновых производств в СК и создать композиционные эластомерные материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Степень изученности проблемы. Изучены литературные источники и сырьевых материалы для получения Синтетических каучуков на основе местных сырьевых ресурсов.

Связь магистерской диссертационной работы с тематическими планами НИР. Магистерская диссертационная работа проводилась в рамках исследований, которая входила в тематику кафедры «Разработка ингредиентов на основе местных и вторичных сырьевых ресурсов для композиционных эластомерных материалов» и гранта ИТБ 12-41 «Разработка состав и технологии получения термо-коррозионностойких композиционных эластомерных материалов на основе местных и вторичных сырьевых ресурсов обеспечивающих энерго - и ресурсосбережения».

Цель и задачи работы. Разработка технологии получения Синтетических каучуков на основе местных сырьевых ресурсов и композиционных эластомерных материалов на их основе.

В соответствии с такой постановкой задачи исследования проводились в следующих направлениях:

-исследование физико-химических свойств ингредиентов для получения СК;

-исследование технологические параметры для получения СК;

-разработка композиционных эластомерных материалов и изделий на основе СК.

Основные положения, выносимые на защиту. Результаты исследований по получению СК и технологические свойства резиновых смесей и физико-механические свойства вулканизатов на их основе.

Научная новизна работы. Впервые синтезированы СК на основе местных сырьевых ресурсов и изучены их поведение в резиновых смесях и вулканизатах. Разработаны рецептуры композиционных эластомерных материалов и технологии их получения с использованием разработанного СК.

Практическая ценность и эффективность работы. На основе полученных данных разработаны рецептуры резиновых смесей для получения высокоэффективных резино-технических изделий различного назначения. Эффективность разработки определяется заменой импортируемых СК для резиновых смесей.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научно-технических конференциях «Умидли кимёгорлар-2012» и «Умидли кимёгорлар-2013», Ташкент.

Публикации. По теме диссертации опубликован 2 тезис докладов.

Объем и структура работы. Магистерская диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, выводов, списка цитируемой литературы, списка опубликованных работ и занимает.... страниц машинописного текста, включая рисунков итаблиц.

ГЛАВА 1 КАУЧУКИ, ИСТОРИЯ, ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ (Литературный обзор)

1.1 История производства синтетических каучуков

Европа впервые узнала о каучуке в XVI веке. Христофор Колумб привез его из Америки вместе со многими другими диковинками[1]. Во время стоянки кораблей у острова Гаити Колумб и его спутники наблюдали игры туземцев в мяч, сделанный из какого-то упругого материала, совершенно неизвестного в Европе. Мячи легко подпрыгивали при ударе о землю, сжимались и снова восстанавливали первоначальную форму. Возвращаясь в Испанию, Колумб взял с собой образцы этого чудесного материала, который и был в дальнейшем известен в Старом Свете под названием «каучук». В переводе с индейского «каучук» означает «слезы дерева». Как стало известно позже, он представлял собой сок, собираемый из надрезов коры тропического дерева бразильской гевеи[2]. Его брали от дерева, когда гевее исполнялось семь лет: на высоте полметра делали надрез на коре, и когда из-под нее начинал течь белый, как молоко, сок, собирали его в подвешенные чашечки, а потом сливали в большой сосуд. На воздухе сок сравнительно быстро свертывался и превращался в темный смолообразный продукт каучук[3].

Европейцы не сразу оценили достоинства этого материала. В течение двух веков они относились к каучуку как к дикарской диковинке. Между тем путешественники, попадавшие в Южную Америку, продолжали доставлять в Европу все новые и новые предметы, изготовленные из каучука. Среди них были бутылки, непромокаемые сапоги и одежда от дождя[4]. Все это было очень любопытно, но не имело практического значения. Только спустя долгое время европейцы нашли для каучука первое применение стали использовать его в виде стиральных резинок, напоминающих современные школьные ластики.

В конце XVIII века английский химик Макинтош взял патент на изготовление непромокаемых плащей из каучука. Они получили название макинтошей. Плащи, однако, оказались недостаточно хороши для европейского климата, при низких температурах они становились твердыми как жемчуг, а в жару липкими. После многих опытов нашли способ избежать этих неприятных особенностей каучука путем его вулканизации. (Это важное открытие было сделано в 1839 году американским химиком Гудьиром[5].) Обнаружилось, что при нагревании каучука с серой он довольно сильно меняет свои свойства становится более гибким, упругим и не таким чувствительным к изменению температуры. Этот новый вулканизированный каучук стали называть резиной[6]. Он быстро завоевал популярность, так как оказался чрезвычайно удобен во многих отношениях.

Спрос на него рос с каждым годом. Другого похожего с каучуком продукта в природе не существует он водонепроницаем, обладает электрическими изоляционными свойствами, гибок и способен к очень большим изменениям формы[7]. Под действием внешней силы он может растягиваться в несколько раз и снова сжиматься. Подобной эластичностью не обладает ни одно другое вещество. Вместе с тем он крепок, прочен, устойчив к истиранию и легко обрабатывается. Поэтому резина была и остается идеальным материалом для изготовления автомобильных покрышек, всевозможных приводных ремней, транспортных лент, рукавов, амортизаторов, уплотняющих прокладок, гибкой изоляции и многого другого[8]. Без резины жизнь современного индустриального общества просто невозможна.

С середины XIX века развернулось массовое производство резиновых изделий. Это породило настоящую каучуковую лихорадку[9]. Местности, где произрастали каучуконосные деревья, превратились в объект войн и спекуляций. Дикая гевея вскоре перестала удовлетворять потребности промышленности. Кроме того, добывать каучук в джунглях было тяжелым и

дорогостоящим делом. Были сделаны удачные опыты по созданию каучуконосных плантаций. Гевея переселилась в тропики Явы, Суматры, Малайского архипелага[10]. Производство каучука увеличилось в несколько раз, но спрос на него продолжал расти.

В течение ста лет ученый мир искал разгадку тайны каучука, чтобы научиться делать его искусственно химическим путем. Постепенно выяснилось, что натуральный каучук из сока гевеи представляет собой смесь нескольких веществ, однако 9/10 его массы приходится на углеводород полиизопрен с формулой $(C_5H_8)_n$, где n весьма велико больше тысячи. Вещества с подобным строением относят к группе высокомолекулярных продуктов полимеров, которые образуются соединением нескольких, иногда очень многих, одинаковых молекул более простых веществ-мономеров (в данном случае молекул изопрена C_5H_8)[11]. При благоприятных условиях отдельные молекулы-мономеры соединяются друг с другом в длинные и гибкие линейные или разветвленные цепи-нити. Эта реакция образования полимера называется полимеризацией. Она происходит только с органическими веществами, имеющими кратные связи (двойные или тройные).

В результате разъединения этих связей и происходит (за счет освободившихся валентностей) соединение отдельных молекул между собой[11]. Кроме полиизопрена в натуральный каучук входят смолоподобные белковые и минеральные вещества. Чистый полиизопрен, очищенный от смол и белков, весьма неустойчив и на воздухе быстро теряет свои ценные технические свойства: эластичность и прочность.

Таким образом, для того чтобы производить искусственный каучук, необходимо было научиться, по крайней мере, трем вещам:

- 1) получать изопрен из других веществ;
- 2) проводить реакцию полимеризации изопрена;
- 3) обрабатывать полученный каучук подходящими веществами, чтобы защитить его от разложения.

Все эти задачи оказались

чрезвычайно сложными. В 1860 году английский ученый Вильямс путем сухой перегонки каучука выделил из него изопрен, который оказался легкой подвижной бесцветной жидкостью со своеобразным запахом. В 1879 году французский химик Густав Бушарда, нагревая изопрен и действуя на него соляной кислотой, осуществил обратную реакцию получил каучукоподобный продукт[12]. В 1884 году английский химик Тилден получил изопрен путем высокотемпературного разложения скипидара. Хотя каждый из этих ученых внес свою лепту в изучение свойств каучука, тайна его синтеза так и осталась в XIX веке неразгаданной все открытые способы оказались непригодны для промышленного использования или вследствие дороговизны сырья, или из-за малых выходов изопрена, или из-за сложности технических процессов.

Первым членом этого ряда является бутадиен (или дивинил)



Еще в 1914 году англичане Мэтьюс и Стрендж получили очень неплохой каучук из дивинила в присутствии металлического натрия[13]. Но дальше лабораторных опытов их работа не пошла из-за того, что, во-первых, не был найден способ производства дивинила, а во-вторых, не удалось создать установку, которая могла бы синтезировать каучук в заводских условиях. Обе эти проблемы спустя пятнадцать лет были разрешены русским химиком Сергеем Лебедевым[13, 14].

До первой мировой войны русские заводы вырабатывали из привозного каучука до 12 тысяч тонн резины. После революции, когда началась индустриализация промышленности, потребности в каучуке многократно возросли. Один корабль требовал 68 т резины, каждый танк 800 кг, самолет 600 кг, автомобиль 160 кг.

В течение предыдущих многолетних исследований Лебедев убедился, что получить синтетический каучук, полностью воспроизводящий свойства натурального, задача очень сложная и при тех обстоятельствах едва ли

достижимая. Он сразу отказался от опытов с изопреном и в качестве исходного материала решил взять дивинил. После исследований Мэтьюса и Стренджа в процессе производства дивинилового (бутадиенового) каучука оставалось еще одно недостающее звено необходимо было разработать способ производства дивинила из дешевого и легкодоступного сырья[15]. Сначала в качестве такового Лебедев хотел взять нефть, но потом все внимание сосредоточил на спирте. Спирт тогда был самым реальным исходным сырьем. Если бы проблема синтеза дивинила была благополучно разрешена, появилась бы возможность сразу производить каучук в любом необходимом количестве.

Суть реакции, при которой этиловый спирт разлагается на дивинил, воду и водород (она в общем виде описывается уравнением: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$), была Лебедеву понятна[16]. Но большая трудность состояла в подборе подходящего катализатора. Глубоко разобравшись в сути протекающих процессов, Лебедев предположил, что таким катализатором может служить одна из активных природных глин. Во время своего отпуска в Крыму и на Кавказе летом 1927 года он постоянно собирал и изучал образцы глин[17]. В конце концов, нужную глину он нашел на Коктебеле. Реакция в ее присутствии дала прекрасный результат. Так, в середине 1927 года был достигнут первый успех реакция пошла в нужном направлении, и из спирта был получен дивинил.

Следующий процесс полимеризацию дивинила Лебедев решил проводить по способу Мэтьюса и Стренджа. Для этого натрий в специальной установке равномерно распределялся по дивинилу, после чего реакция продолжалась в течение 3-5 дней. Однако конечный продукт ее еще не являлся товарным каучуком. Он был пропитан газами, в нем неравномерно распределялся натрий, смесь была нестойкой и на воздухе быстро окислялась, теряя эластичность[18]. Поэтому полученный каучук обрабатывали в мешалке, где он разминался вместе с включенным в него

натрием. Затем его смешивали с усилителями, сажей, каолином, магнезией и другими компонентами, которые должны были предохранять каучук от распада[11, 15].

Готовый каучук получали ничтожными порциями всего по несколько грамм в день. Поэтому работа продолжалась буквально до последней минуты. В конце декабря, когда до срока оставались уже считанные дни, синтез 2 кг каучука был окончен, и его срочно отправили в Москву[20]. В феврале 1928 года жюри, рассмотрев все присланные образцы (их, кстати, поступило совсем немного), признало каучук, выращенный в лаборатории Лебедева, наилучшим.

Однако это было только начало. Лабораторные методы часто оказываются неприемлемы в заводских условиях. Лебедеву поручили продолжать исследования и разработать промышленную технологию своего метода производства каучука. Вновь началась кропотливая работа. Правда, теперь средств и возможностей у Лебедева было намного больше. Вскоре при Ленинградском университете была создана специальная лаборатория синтетического каучука. В течение года в этой лаборатории была сконструирована и построена опытная установка, которая выдавала по 2-3 кг каучука в сутки. К концу 1929 года была разработана вся технология заводского процесса.

В феврале 1930 года в Ленинграде на Гутуевском острове началось строительство опытного завода. Летом была открыта заводская лаборатория. Оборудованная по личным указаниям Лебедева, она была одной из лучших химических лабораторий того времени и превратилась в настоящий научный центр синтетического каучука. Кроме лаборатории, Лебедев получил в свое распоряжение лучших специалистов, каких только смогли найти.

Большая трудность заключалась в создании необходимого оборудования. Химическое машиностроение только зарождалось. Заказы распределялись по всем ленинградским заводам, но их выполнение

продвигалось медленно, так как не хватало необходимого опыта. Даже сам Лебедев порой затруднялся дать точный технический совет. Тем не менее, строительство опытного завода было завершено в январе 1931 года [17, 21]. В феврале на нем были получены первые 250 кг каучука. Это был первый в мире дешевый синтетический каучук, полученный заводским путем. В том же году были заложены три каучуковых завода-гиганта в Ярославле, Воронеже и Ефремове. В 1932 году Ярославский завод уже дал первый каучук. Поначалу синтез дивинила в заводских условиях проводился с большим трудом. Вместо простой смеси продуктов разложения спирта, состоящих из дивинила, воды и водорода, получался сложный «винегрет» из 30 компонентов, причем выход дивинила в этой массе не превышал 20-25%. Лебедеву пришлось срочно ехать в Ярославль с группой своих сотрудников помогать налаживать производство. Потом такие же сложности возникли в Воронеже и Ефремове. Весной 1934 года во время поездки на завод в Ефремов Лебедев заразился сыпным тифом и умер вскоре после возвращения в Ленинград. Но дело, которому он положил такое важное основание, крепло и развивалось. Вслед за первыми тремя заводами синтетического каучука были построены несколько новых.

В 1934 году было выпущено 11 тысяч тонн синтетического каучука, в 1935 году 25 тысяч, в 1936 году 40 тысяч. В 1937 году доля синтетического каучука в общем объеме резинового производства уже составляла 73% [18]

Впрочем, способ производства синтетического каучука, разработанный Лебедевым, не был единственно возможным. Он сам прекрасно понимал это и в последние годы много думал над тем, как заменить пищевое сырье (спирт производился из пищевых продуктов, причем на получение 1 тонны спирта расходовалось 12 тонн картофеля) другим, более дешевым, например, нефтью. Еще одним недостатком дивинилового каучука была его малая клейкость. При изготовлении из него резиновых изделий приходилось идти на дополнительные затраты [23].

Из каучуков синтетических изготавливают свыше 50000 различных изделий. Основные области применения: шины, РТИ, резиновая обувь, изоляция проводов и кабелей и др.

Исследованиями в области получения синтетического каучука на грани 19–20 вв. занимались многие научные лаборатории мира[41]. Этому способствовал не только бурный рост потребления натурального каучука, но географические факторы. Страны, удаленные от т.н. «пояса каучука» экваториальной зоны, попадали в зависимость от импорта.

Впервые каучукоподобное вещество при обработке изопрена (2-метилбутадиена-1,3) соляной кислотой получил в 1879 французский химик Г.Бушарда. Русский химик И.Кондаков (г.Юрьев) синтезировал эластичный полимер из диметилбутадиена в 1901. Первые промышленные партии синтетического каучука диметилкаучука были выпущены на основе разработок Кондакова в 1916 в Германии[24]. Было получено около 3000 т синтетического каучука, из которого изготавливали аккумуляторные коробки для подводных лодок, однако широкого распространения диметилкаучук не получил и его производство было прекращено.

Основателем первого в мире крупномасштабного производства синтетического каучука по праву считается русский ученый С.В.Лебедев, посвятивший проблеме полимеризации диенов значительную часть своей научной деятельности. Он впервые получил синтетический бутадиеновый каучук в 1910. Лебедевым и его сотрудниками был успешно разработан недорогой и эффективный метод. В качестве катализатора полимеризации бутадиена было предложено использовать металлический натрий, и полимер, полученный по данному методу, носит название натрий-бутадиеновый каучук. Настоящей находкой был одностадийный способ получения бутадиена из этилового спирта на смешанном цинк-алюминиевом катализаторе:



Основными потребителями синтетического каучука являются шинные заводы, а около 40 процентов каучука идет на широкий ассортимент резинотехнических изделий (более 50 000), среди которых наиболее заметное место занимают технические изделия из мягкой резины[25], подошвы для обуви, ленточные транспортеры, разнообразные трубы и шланги всех видов, электроизоляция, герметики, клеи, краски на латексной основе и т.д

1.2 Синтетические каучуки - классификация, получение и применение.

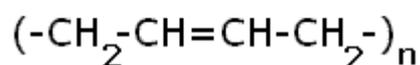
Сейчас производится широкий ассортимент синтетических каучуков, различных по составу и потребительским свойствам[26]. Обычно каучуки классифицируют и называют по названию мономеров, использованных для их получения (изопреновые, бутадиеновые каучуки), или по характерной группе атомов, входящих в их состав (полисульфидные, кремнийорганические и т.д.).

Основным методом получения синтетических каучуков является полимеризация диенов и алкенов. Наиболее широко в качестве мономеров для производства каучуков используются бутадиен, изопрен, стирол, хлоропрен, изобутен, этилен, акрилонитрил и др. Полисульфидные, полиуретановые и некоторые другие каучуки синтезируют с помощью реакции поликонденсации[21,22]. По областям применения их принято разделять на каучуки общего и специального назначения. Каучуки общего назначения обладают комплексом свойств, позволяющим применять их для производства широкого круга изделий, для которых необходимо основное свойство резин – высокая эластичность при обычных температурах (шины, транспортёрные ленты, обувь и др.).

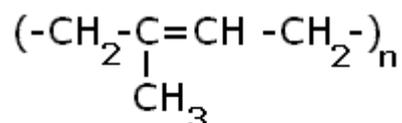
Каучуки специального назначения должны обладать свойствами, обеспечивающими работоспособность изделий в специфических, часто

экстремальных условиях: стойкостью к действию растворителей, масел, кислорода, озона, тепло-и морозостойкостью (т. е. способностью сохранять высокую эластичность в широком диапазоне температур) и др. специфическими свойствами. Существуют особые группы синтетических каучуков, такие, как водные дисперсии каучуков латексы; жидкие каучуки отверждающиеся олигомеры; наполненные каучуки смеси каучука с наполнителями или пластификаторами[28].

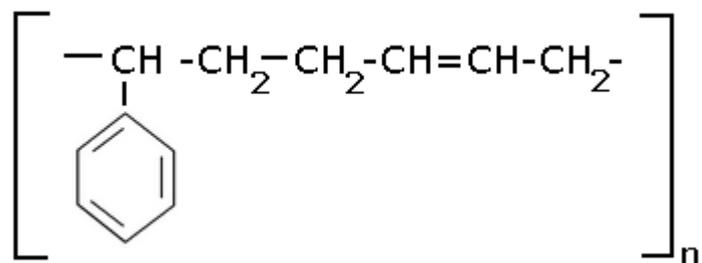
Примеры некоторых синтетических каучуков. Среди каучуков общего назначения по-прежнему широко распространены бутадиеновые СКД. (стереорегулярный 1,4-цис-полибутадиен)



и изопреновые (1,4-цис-полиизопрен) каучуки.

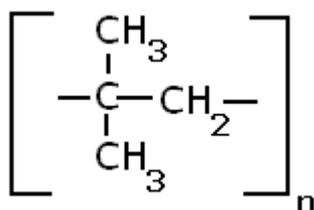


Они обладают высокой прочностью, эластичностью, износостойкостью и невысокой стоимостью, что обуславливает их широкое применение в производстве разнообразных резиновых изделий. Для модификации потребительских свойств каучуков широко используют сополимеризацию диен полимеризуют с добавлением какого-либо алкена. Такой полимер состоит из элементарных звеньев двух различных типов. Таким сополимером является еще один распространенный СК – бутадиенстирольный каучук (СКС),



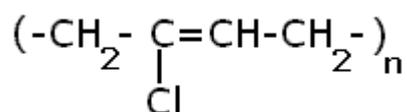
который применяется не только при производстве резиновых изделий, но также является основой строительного латекса и латексно-эмульсионных красок[19, 23].

Бутилкаучук (БК) – сополимер 2-метилпропена с небольшим количеством изопрена



относится уже к каучукам специального назначения, т.к. обладает высокой стойкостью к различным воздействиям, поэтому его используют для электроизоляции, антикоррозионных и теплостойких покрытий.

Полихлоропреновые каучуки (наирит, неопрен)

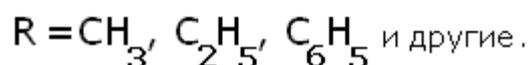
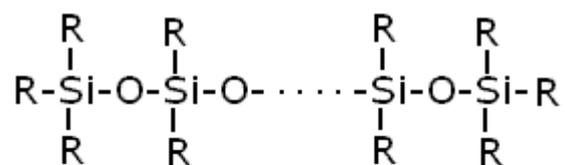


один из наиболее давно известных видов синтетических каучуков разработаны компанией «Дюпон» в 1930-х. Обладают высокой масло-, бензо-озоностойкостью. С высокой масло-, бензо- и теплостойкостью связано также и применение бутадиенакрилонитрильного (СКН) каучука.

Высокая прочность при растяжении и стойкость к различным воздействиям полиуретанов обуславливает их разнообразное применение от

искусственной кожи для производства обуви до изготовления износостойких покрытий, клеев и герметиков[28]. В экстремальных условиях «работают» фторкаучуки сополимеры фторированных или частично фторированных алкенов. Высокая теплостойкость, инертность к воздействиям агрессивных сред – растворителей, кислот, сильных окислителей, негорючесть, стойкость к УФ-облучению позволяет использовать эти уникальные вещества для работы в условиях высоких температур, в агрессивных средах для изоляции проводов и антикоррозионной защиты аппаратуры.

А вот кремнийорганические каучуки – полиорганосилоксаны



помимо тепло- и морозостойкости и высоких электроизоляционных свойств обладают еще и физиологической инертностью, что обуславливает их применение в изделиях пищевого и медицинского назначения[29].

Вышерассмотренный бутадиеновый каучук (СКБ) бывает двух видов: стереорегулярный и нестереорегулярный. Стереорегулярный бутадиеновый каучук применяют главным образом в производстве шин (которые превосходят шины из натурального каучука по износостойкости), нестереорегулярный бутадиеновый каучук для производства, например, кислото- и щелочестойкой резины, эбонита[17, 19].

В настоящее время химическая промышленность производит много различных видов синтетических каучуков, превосходящих по некоторым свойствам натуральный каучук. Кроме полибутадиенового каучука (СКБ), широко применяются сополимерные каучуки продукты совместной полимеризации (сополимеризации) бутадиена с другими непредельными

соединениями, например, со стиролом (СКС) или с акрилонитрилом (СКН). В молекулах этих каучуков звенья бутадиена чередуются со звеньями соответственно стирола и акрилонитрила.

Бутадиен-стирольный каучук отличается повышенной износостойкостью и применяется в производстве автомобильных шин, конвейерных лент, резиновой обуви.

Бутадиен-нитрильные каучуки бензо- и маслостойкие, и поэтому используются, например, в производстве сальников.

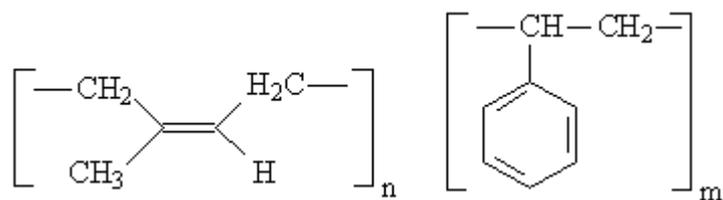
Винилпиридиновые каучуки продукты сополимеризации диеновых углеводородов с винилпиридином, главным образом бутадиена с 2-метил-5-винилпиридином.

Резины из них масло-, бензо- и морозостойки, хорошо слипаются с различными материалами. Применяются, в основном, в виде латекса для пропитки шинного корда.

В России разработано и внедрено в производство получение синтетического полиизопренового каучука (СКИ), близкого по свойствам к натуральному каучуку. Резины из СКИ отличаются высокой механической прочностью и эластичностью[23]. СКИ служит заменителем натурального каучука в производстве шин, конвейерных лент, резин, обуви, медицинских и спортивных изделий.

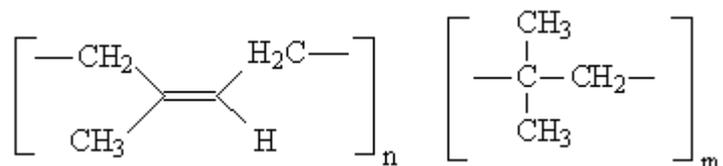
Кремнийорганические каучуки, или силоксановые каучуки, применяются в производстве оболочек проводов и кабелей, трубок для переливания крови, протезов (например, искусственных клапанов сердца) и др. Жидкие кремнийорганические каучуки герметики.

Фторсодержащие каучуки имеют как особенность повышенную термостойкость и поэтому используются главным образом в производстве различных уплотнителей, эксплуатируемых при температурах выше 200 °С.



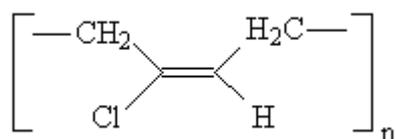
который применяется не только при производстве резиновых изделий, но также является основой строительного латекса и латексно-эмульсионных красок.

Бутилкаучук (БК) – сополимер 2-метилпропена с небольшим количеством изопрена –



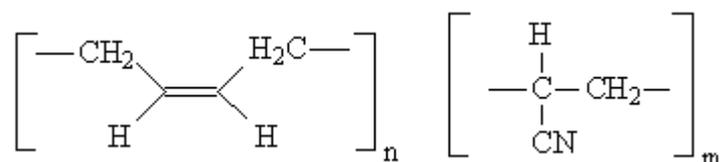
относится уже к каучукам специального назначения, т.к. обладает высокой стойкостью к различным воздействиям, поэтому его используют для электроизоляции, антикоррозионных и теплостойких покрытий.

Полихлоропреновые каучуки (наирит, неопрен) –

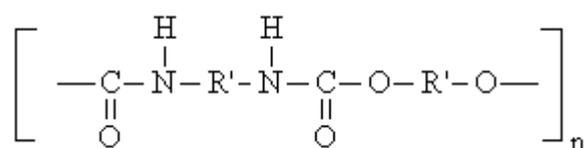


один из наиболее давно известных видов синтетических каучуков разработаны компанией «Дюпон» в 1930-х. Обладают высокой масло-, бензо-озоностойкостью.

С высокой масло-, бензо- и теплостойкостью связано также и применение бутадиенакрилонитрильного (СКН) каучука.

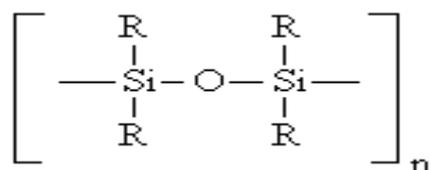


Высокая прочность при растяжении и стойкость к различным воздействиям полиуретанов обуславливает их разнообразное применение от искусственной кожи для производства обуви до изготовления износостойких покрытий, клеев и герметиков.



В экстремальных условиях «работают» фторкаучуки сополимеры фторированных или частично фторированных алкенов. Высокая теплостойкость, инертность к воздействиям агрессивных сред растворителей, кислот, сильных окислителей, негорючесть, стойкость к УФ-облучению позволяет использовать эти уникальные вещества для работы в условиях высоких температур, в агрессивных средах для изоляции проводов и антикоррозионной защиты аппаратуры.

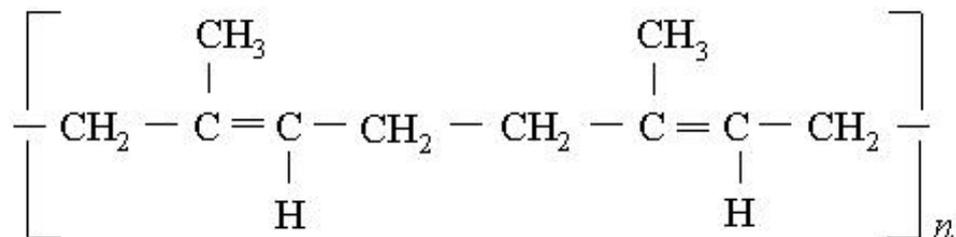
А вот кремнийорганические каучуки полиорганосилоксаны



помимо тепло- и морозостойкости и высоких электроизоляционных свойств обладают еще и физиологической инертностью, что обуславливает их применение в изделиях пищевого и медицинского назначения.

Синтез каучука, происходящий в дереве, никогда не выполнялся в лаборатории. Синтетические каучуки являются эластичными материалами;

они сходны с натуральным продуктом по химическим и физическим свойствам, но отличаются от него структурой[29]. Синтез аналога натурального каучука (1,4-цис-полиизопрена и 1,4-цис-полибутадиена). Натуральный каучук, получаемый из гевеи бразильской, имеет структуру, состоящую на 97,8% из 1,4-цис-полиизопрена:



Синтез 1,4-цис-полиизопрена проводился несколькими различными путями с использованием регулирующих стереоструктуру катализаторов, и это позволило наладить производство различных синтетических эластомеров. Катализатор Циглера состоит из триэтилалюминия и четыреххлористого титана; он заставляет молекулы изопрена объединяться (полимеризоваться) с образованием гигантских молекул 1,4-цис-полиизопрена (полимера). Аналогично, металлический литий или алкил- и алкиленлитиевые соединения, например бутиллитий, служат катализаторами полимеризации изопрена в 1,4-цис-полиизопрен[24]. Реакции полимеризации с этими катализаторами проводятся в растворе с использованием углеводородов нефти в качестве растворителей. Синтетический 1,4-цис-полиизопрен обладает свойствами натурального каучука и может использоваться как его заместитель в производстве резиновых изделий.

1.3 Методы получения синтетических каучуков

Получение синтетических каучуков, в частности, изопренового, бутадиенового и этиленпропиленового проводится в батарее последовательных реакторов, через теплопередающую поверхность которых отводится значительная часть тепла реакции, а перемешивающие устройства обеспечивают необходимую степень гомогенизации. Так как эти процессы сопровождаются выделением большого количества тепла, то определение

минимального количества реакторов и их конструктивных характеристик, обеспечивающих поддержание заданной температуры реакции, является одной из основных задач оптимизации процесса. [6]

Получение синтетического каучука из непищевого сырья и, в частности, из нефтяных газов путем дегидрогенизации приобретает все большее практическое значение. Существенный интерес представляет процесс дегидрогенизации бутан-бутиленовых смесей, который должен явиться важнейшим методом получения дивинила.

Получение синтетических каучуков общего назначения ж ряда спец-каучуков обычно сочетается с производством мономеров. Бутадиен получается дегидрированием бутана и бутенов, изопрен - дегидрированием изопентана и изоамиленов. Этилен и пропилен (нужные для новых видов сополимерных каучуков) получают пиролизом углеводородного сырья, изобутилен из газов крекинга и дегидрированием изобутана. [27]

Получением синтетического каучука (свыше 3 млн. т в год) занято более 100 заводов в 22 странах. [4]

Для *получения синтетического каучука* в качестве мономеров используют 1-3-бутадиен, изопрен, хлоропрен, стирол, кремнийорганические соединения. Используя разные мономеры, меняя условия полимеризации, получают синтетический каучук, не уступающий, а по некоторым свойствам превосходящий природный. [6]

Для *получения синтетического каучука* изопрен более ценен, чем бутадиен, хотя вследствие большей трудности его производства вырабатывать синтетический каучук начали на основе бутадиена.

Для *получения синтетического каучука* изопрен более ценен, чем бутадиен, хотя вследствие большей трудности его производства начали вырабатывать синтетический каучук на основе бутадиена. Изопрен используется для получения бутилкаучука путем совместной полимеризации изобутилена с небольшой добавкой изопрена.

Для *получения синтетического каучука* изопрен более ценен, чем бутадиен, хотя вследствие большей трудности его производства вырабатывать синтетический каучук начали на основе бутадиена. [8]

Для *получения синтетического каучука* необходимо выполнять два обязательных условия: обеспечить формирование полимерной неразветвленной цепи; регулировать процесс полимеризации таким образом, чтобы соблюсти пространственные особенности соответствующих (/ кс-транс-изомеров. [9]

Метод *получения синтетического каучука* по Лебедеву оказался настолько совершенным, что уже в 1932 г. (в этом году был пущен-первый отечественный завод синтетического каучука) эта новая отрасль промышленности стала интенсивно развиваться. Синтетический каучук начали широко применять в народном хозяйстве. [13, 14]

Процесс *получения синтетического каучука* включает две стадии: синтез мономеров и полимеризацию или поликонденсацию мономеров. [31]

Проблема *получения синтетического каучука* возникла в России. Процесс *получения синтетического каучука* (СК) на химических заводах обычно состоит из двух стадий: синтеза мономеров и их полимеризации.

Возможность *получения синтетического каучука* в промышленных масштабах была установлена около 50 лет тому назад[33].

Метод *получения синтетического каучука* по Лебедеву оказался настолько совершенным, что уже в 1932 г. (в этом году был пущен первый отечественный завод синтетического каучука) эта новая отрасль промышленности стала интенсивно развиваться. Синтетический каучук начали широко применять в народном хозяйстве.

Процесс *получения синтетического каучука* по методу С. В. Лебедева состоит из двух стадий: синтеза непредельного соединения, содержащего две ненасыщенные связи - бутадиена или, как его иначе называют, дивинила и

уплотнения (полимеризации) дивинила в каучукоподобное вещество. Обе эти стадии являются каталитическими[34].

Процесс *получения синтетических каучуков* включает две основные стадии: 1) синтез мономера; 2) синтез полимера. Обеспечение дешевым и доступным сырьем является основной задачей в промышленности синтеза СК.

Процессы *получения синтетических каучуков путем низкотемпературной водноэмульсионной полимеризации* или сополимеризации виниловых мономеров занимают в настоящее время на заводах СК одно из ведущих мест[35].

При *получении синтетического каучука* по способу Лебедева в качестве исходного сырья используют этанол, пары которого пропускают над катализатором, получая бутадиен-1,3, водород и воду[36].

При *получении синтетического каучука* по способу Лебедева в качестве исходного сырья используют этанол, пары которого пропускают над катализатором, получая бутадиен - 1,3, водород и воду.

При *получении синтетического каучука* по способу Лебедева в качестве исходного сырья используют этанол, пары которого пропускают над катализатором, получая бутадиен-1,3, водород и воду. [37]

Применяется для *получения синтетических каучуков* как самостоятельно, так и в смеси с другими мономерами.

Сырьем для *получения синтетического каучука* по Лебедеву служит этиловый спирт.

Сырьем для *Получения синтетического каучука* по способу Лебедева служит этиловый спирт. Теперь разработано получение его из бутана через каталитическое дегидрирование последнего[38].

Сырьем для *получения синтетического каучука* по Лебедеву служит этиловый спирт.

Сырьем для *получения синтетического каучука* по способу Лебедева служит этиловый спирт. Теперь разработано получение бутадиена из бутана через каталитическое дегидрирование последнего[39].

Сырьем для *получения синтетического каучука* по Лебедеву служил этиловый спирт.

Сырьем для *получения синтетического каучука* по способу Лебедева служит этиловый спирт. Теперь разработано получение бутадиена из бутана через каталитическое дегидрирование последнего.

Сырьем для *получения синтетического каучука* по способу Лебедева служит этиловый спирт. Теперь разработано получение бутадиена из бутана через каталитическое дегидрирование последнего. [40]

Сырьем для *получения синтетических каучуков* являются бутадиен - 1-3 и его производные. Бутадиен-1 3 полимеризуется по типу 1 4-присоединения.

Основными процессами *получения синтетического каучука* являются: получение мономеров и полимеризация их в каучукоподобный продукт.

Прямая зависимость *получения синтетических каучуков* от синтеза мономеров в 30 - 40 - х годах наглядно иллюстрируется состоянием этой проблемы в других странах, в частности в США[41].

Первоначальные попытки *получения синтетического каучука* были связаны с изопреном.

Лебедевым метод *получения синтетического каучука* прошел успешно проверку на опытном заводе, а резиновые изделия из синтетического каучука при эксплуатационных испытаниях показали удовлетворительные результаты.

Технологическая схема *получения синтетических каучуков регулярного строения* существенно отличается от технологических схем, применявшихся на заводах до сего времени[49].

Применяется при *получении синтетического каучука*; в производстве ионообменных смол, лекарственных препаратов и фотоматериалов.

Применяется при *получении синтетического каучука*, органических красителей, для очистки жиров и масел; водные растворы используются для травления и гальванического хромирования, получения цветных пленок на сплавах, электролитической полировки металлов, электрохимической обработки режущего инструмента[52].

Исходным сырьем для *получения синтетического каучука* по способу Лебедева является этиловый спирт[53].

Ацетальдегид применяют для *получения синтетического каучука*, лекарственных веществ и уксусной кислоты[54].

Этанол применяют для *получения синтетического каучука*, синтеза органических красителей, фармацевтических препаратов, как растворитель и горючее, а также в пищевой промышленности.

Этанол применяют для *получения синтетического каучука*, синтеза органических красителей, фармацевтических препаратов, как растворитель и горючее, а также в пищевой промышленности. Изо-пропиловый спирт, синтезируемый гидратацией пропилена, используют для получения ацетона, пере - Бутиловый спирт интересен как растворитель и исходное сырье для синтеза сложных эфиров. Он получается главным образом брожением крахмала и других углеводов[56]. Неопентиловые спирты используют преимущественно для получения уксусноамилового эфира, являющегося прекрасным растворителем целлулоида и смол.

ГЛАВА II ОБЪКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Характеристика исходных материалов

Изучение технологических, физико-механических и динамических свойств эластомерных композиций проводили в модельных смесях.

Все применяемые при изготовлении резиновых смесей ингредиенты удовлетворяли требованиям соответствующих стандартов. Смеси изготавливались на лабораторных вальцах размером 160X300 мм, фрикция 1:1,2. режим смещения в каждом конкретном случае отрабатывался с учетом типа каучука.

Степень диспергирования наполнителей определяли по методу [40] сравнения эталонными микрофотоснимками. Из кусочка резиновой смеси ножницами отрезают тонкую нитевидную полоску толщиной 0,1-0,3 мм и помещают на предметное стекло. Для набухания резиновой смеси шприцом на предметное стекло наносят каплю растворителя. Набухший образец накрывают вторым предметом стеклом, расплющивают легким вращательным движением стекол относительно друг друга.

После расплющивания набухшего образца предметные стекла разнимают. Таким образом, из каждого препарата получают два поля зрения. Всего просматривается в оптическом микроскопе 10 полей.

По этому методу можно получить результаты в течение 5-10 минут. Тщательно сравнивают (визуально) 10 полей зрения с таблицей эталонных микрофотоснимков, при этом основное внимание обращают не на фон, а на размер и число агломератов.

В таблице приведены пять категорий размеров агломератов и семь классов оценки степени диспергирования технического углерода. Ширина полосы каждой последующей категории размеров агломератов в 3 раза больше предыдущей категории: ширина полосы каждого последующего класса оценки степени диспергирования в 3 раз больше предыдущего.

Параметры категорий размеров агломератов и классов оценки степени диспергирования приведены в табл. 2.1.1

Параметры категорий размеров агломератов

Таблица 2.1.1

Категория	1	2	3	4	5
Пределы оценок, мкм	6,0-10,0	10,0-16,9	16,9-23,9	28,9-49,7	49,7 и более
Средняя оценка	8,0	13,5	22,9	39,3	55
Ширина полосы оценок, мкм	4,0	6,9	12,0	20,8	49,7

Параметры классов оценки степени диспергирования

Таблица 2.1.2

Класс	А	В	С	Д	Е	Г	С
Пределные параметры класса, %	100-99,5	99,5-98,6	98,6-97,1	97,1-94,6	94,6-90,1	90,1-82,3	82,3 и менее
Средняя оценка	99,75	99,05	97,85	95,85	92,35	86,2	70
Ширина полосы оценок, мкм	0,5	0,9	1,5	2,6	4,5	7,5	20

2.2.Определение вулканизационных характеристик Резиновых смесей

Изучение кинетики процессов вулканизации резиновых смесей проводили согласно методике на самопишущем вибрационном Реометре-100 фирмы «Монсанто» при следующих условиях:

Частота колебания ротора – 1,70 цикл/с

Уголь поворота ротора – 0,051 рад.

Температура камеры – 155⁰С

Пласто-эластические характеристики исследованных каучуков СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15, СКН-40 и смесей на их основе определяли в соответствии с ГОСТами: жесткость (ЖД) и эластическое восстановление (ЭД) – по ГОСТ 10201-2005; пластичность (Р) – по ГОСТ 415-2005; вязкость по Муни определяли на стандартном вискозиметре Муни фирмы «Монсанто» при 100-110⁰С.

При определении пластических свойств по изменению высоты образца при сжатии между плоскопараллельными плитами обычно задаются постоянными форма и размеры образцов для испытания, температура и продолжительность испытания, а также значение сжимающей нагрузки или деформации. Одним из наиболее распространенных является метод определения пластичности каучука и невулканизированных резиновых смесей на сжимающем пластометре.

При оценке пласто-эластических свойств резиновых смесей по сопротивлению образца осевому сжатию до заданной деформации и по восстановлению его после разгрузки определяют усилие. Необходимое для сжатия в течение 30 с образца диаметром 10 мм и высотой 10 мм до высоты 4 мм между дисками диаметром 10мм. Прогревание образца перед сжатием в течение 20 мин и последующее сжатие производят при температуре 80⁰С. Для определения эластического восстановления и остаточной деформации образец после сжатия разгружают и через 30 с. замеряют его высоту [41-42].

23. Определение пластоэластических свойств резиновых смесей

Одним из наиболее распространенных методов определения пластичности резиновых смесей является пласт метрия, которая основана на сжатии образцов малого объема между параллельными плитами при постоянной деформации, скорости деформации или нагрузки с последующим измерением возникающих напряжений или деформаций.

Подготовленные цилиндрические образцы диаметром $I_6 \pm 0,5$ мм и высотой $h_0 = 10$ мм после термостатирования в течение 3 мин при 70°C подвергают при этой же температуре сжатию между плоско-параллельными пластинами под нагрузкой 50 Н в течение 3 мин. Определяют высоту образца под нагрузкой h_1 , и через 3 мин после снятия нагрузки и восстановления h_2 . Для выражения результатов испытания вычисляют мягкость S :

$$S = h_0 - h_1 / h_0 + h_2$$

и восстанавливаемость R - отношение остаточной деформации к общей деформации сжатия:

$$R = h_0 - h_2 / h_0 - h_1$$

Пластичность P определяется как условная величина:

$$P = SR = h_0 - h_2 / h_0 + h_1$$

Пластичность выражается в условных единицах от 0 до 1. По значению пластичности все резиновые смеси условно подразделяют на жесткие ($P = 0,3$), средней жесткости ($P = 0,3 + 0,49$) и мягкие ($P = 0,5$).

2.4. Определение технических показателей вулканизатов.

Определение физико-механических и динамических показателей вулканизатов проводили в соответствии с ГОСТами: Твердость по Шору-А ГОСТ 263-2003; сопротивление раздиру (P_a) по ГОСТ 263-2003; упругопрочностные свойства при растяжении, условная прочность (f_p), относительное удлинение ($E_{отн}$) и остаточное удлинение ($E_{ост}$) по ГОСТ 270-2005.

Определение остаточной деформации при сжатии в условиях постоянной деформации согласно стандарта СЭВ 1217-78; испытание резин при многократном растяжении при постоянной деформации проводятся по ГОСТ 261-2004.

Остаточную деформацию, усталостную выносливость при многократном сжатии оценивали по ГОСТ 248-2005; эластичность по отскоку определяли на приборе типа Шоба по ГОСТ6950-2003.

2.5. Определение технологических свойств смесей в процессе пластификации

При оценке термопластических свойств резиновых смесей по сопротивлению образца осевому сжатию до заданной деформации и по восстановлению его после разгрузки определяют усилие, необходимое для сжатия в течении 10 с образца диаметром 10 мм и высотой $h_0 = 10$ мм до высоты $h_1 = 4$ мм между дисками диаметром 10 мм. Прогревание образца перед сжатием в течение 20 минут и последующее сжатие производят при температуре 80°C. Для определения эластического восстановления (ЭД) и остаточной деформации образец после сжатия разгружают и через 30 с измеряют его высоту (h_2).

Осевое усилие, необходимое для сжатия образца характеризует жесткость по Дефо, а величина (h_2-h_1) - эластическое восстановление резиновых смесей.

ГЛАВА III. СИНТЕЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ И ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ЕГО ПРИМЕНЕНИЕМ

3.1. Синтез синтетического каучука на основе местных сырьевых ресурсов

Хлорирование полиэтилена обычно сопровождается значительной деструкцией. Так, например, хлорирование при 60° до содержания хлора 40% приводит к снижению молекулярного веса полимера от 2400 до 3000 . Установлено, что использование четыреххлористого титана в качестве катализатора позволяет получать менее хрупкие продукты. Предполагается, что реакция протекает по механизму переноса гидрид-иона . Степень деструкции удается несколько снизить при хлорировании в темноте тонкоизмельченного порошка полипропилена путем смешивания его с большим количеством поваренной соли (табл. 3.1.1.)

Хлорирование полиэтилена в смеси с хлористым натрием при 100°С

Таблица 3.1.1

Продолжительность, час	Содержание хлора, %	[η]	Температура размягчения, °С
0	0	2,25	163
1,25	5	1,99	146-148
2	6,7	2,02	148-150
3	8,8	2,07	148-150
5	12,6	2,02	148-150
7	14,7	1,95	147-149
12	21,6	1,77	145-147
12(при 105° С)	25,8	1,38	161-163

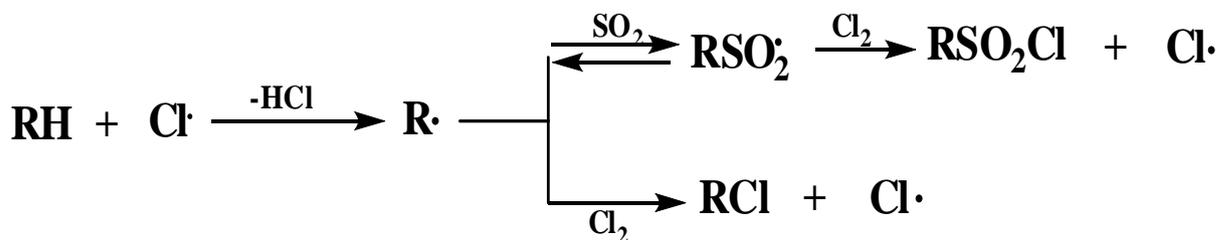
Поскольку при хлорировании полиэтилена значительных изменений степени кристалличности не происходит, можно предположить, что реакция хлорирования протекает в аморфных областях. Наблюдаемое уменьшение вязкости, по-видимому, обусловлено разветвлением и деструкцией.

Исходя из значений суммарной скорости хлорирования нельзя сделать вывод о преимущественном замещении атомов водорода у третичного атома углерода, что характерно для цепных реакций. Использование более специфически действующих хлорирующих агентов может привести к повышенному содержанию третичных атомов хлора, однако при этом не уменьшится возможность деструкции. Бром более специфичен по отношению к третичному водороду, однако установлено, что бромированный полиэтилен нестабилен и отщепляет бромистый водород при комнатной температуре. Бромирование атактического полиэтилена в темноте в растворе четыреххлористого углерода при 60° в отсутствие катализатора протекает медленно (со скоростью около 0,5% час). При бромировании суспензии изотактического полиэтилена в четыреххлористом углероде под действием УФ-света образуется бесцветный частично сшитый продукт.

Хлорирование полиизобутилена приводит к значительной деструкции цепей. Частичное хлорирование бутил каучука до содержания хлора, эквивалентного содержанию двойных связей в молекулах каучука, не сопровождается значительной деструкцией и используется для облегчения процесса вулканизации. Для максимального снижения степени деструкции хлорирование бутилкаучука рекомендуется проводить при температуре ниже -20° до введения 2% хлора.

Сульфохлорирование рассматривается как процесс, который протекает аналогично хлорированию через стадию отщепления водородов атомами хлора и сопровождается хлорированием. Известно что реакция сульфохлорирования ускоряется в присутствии пиридина, причем пиридин в основном образует комплексы с хлористым сульфуром и с хлористым

водородом. Возможно, что сульфорадикалы предполагаемые промежуточные соединения стабилизируются в результате образования комплексов с пиридином, ионом пиридиния или комплексом пиридина с хлористым сульфурилом



Активирующее действие пиридина при сульфохлорировании можно сопоставить с действием пиридина в реакциях между хлористым тионом и спиртом, хотя прямой аналогии между этими двумя реакциями провести нельзя.

Степень сульфохлорирования можно повысить по сравнению со степенью хлорирования увеличением соотношения количеств используемого сернистого ангидрида и хлора (Таблица 3.1.2) или понижением температуры

Сульфохлорирование полиэтилена реакции

Таблица 3.1.2

Температура обогрева °C	Скорость поступления газа, л/час		Содержание в продукте, вес. %	
	SO ₂	Cl ₂	S	Cl
50	50	50	3,2	18,0
60	60	30	5,85	12,5

Использование предварительно приготовленного хлористого сульфурила не имеет особых преимуществ, по крайней мере при проведении реакции в растворе.

Сульфохлорирование протекает по цепному механизму, поэтому для инициирования этой реакции используют перекиси и облучение.

Активирующее действие пиридина можно проиллюстрировать на примере фотохимического сульфохлорирования полиэтилена в присутствии хлористого сульфурила в растворе кипящего четыреххлористого углерода. При введении в полимер 44—47% хлора в присутствии пиридина содержание серы составляет 2,6%, в отсутствие пиридина 0,56%

Продукт реакции отделяют от растворителя путем инжектирования 7%-ного раствора полимера в четыреххлористом углероде в паровое сопло, при этом получают 1%-ную суспензию сульфохлорированного полиэтилена в воде (95°). Для предотвращения агрегации частиц при последующем фильтровании и высушивании к суспензии необходимо добавлять 0,001% желатины .

По опубликованным данным, промышленный вулканизированный сульфохлорированный полиэтилен (хайпалон) содержит 26—29% хлора и 1,3—1,7% серы. Более высокое содержание серы приводит к цере-вулканизации. Наличие в молекулах полимера атомов хлора, не входящих в состав сульфохлоридных групп, по-видимому, способствует повышению устойчивости к действию некоторых растворителей и снижению степени кристалличности, а следовательно, и жесткости полимера. При повышенном содержании хлора снижается эластичность и повышается температура хрупкости, которая при оптимальном составе полимера обычно ниже —50°. Следует отметить, что как атомы хлора, так и сульфо- группы способны участвовать в процессе вулканизации при соответствующем выборе вулканизирующего агента.

Определение состава сульфохлорированного полиэтилена проводится путем последовательной обработки полимера аминами в различных условиях и дегалогенирования в присутствии иодистого калия и цинка. Разнообразие способов и методов химического анализа затрудняет описание полученных результатов. Сульфохлорированный полиэтилен, синтезированный на основе полиэтилена высокого давления с использованием хлора, сернистого газа,

четырёххлористого углерода и инициатора свободнорадикальной реакции, содержит 31% хлора и 1,2% серы. Результаты анализа показывают, что 2,7% от общего количества связанного хлора приходится на первичные атомы хлора, 89,8%— на вторичные, 3,5%— на третичные и 4%— на атомы хлора, входящие в сульфохлорид-ные группы .

При обработке сульфохлорированного полимера аминами атомы хлора, находящиеся в (5-положении по отношению к сульфохлоридным группам (содержание Р-атомов хлора составляет 0,5% от общего количества связанного хлора), отщепляются в виде хлористого водорода. Этот вывод подтверждается появлением в ИК-спектре полосы поглощения при 225 . Около 3% от общего содержания хлора можно удалить обработкой полимера иодистым калием и 17,7%— обработкой цинковой пылью, однако эти реакции детально не исследованы. Исследование состава полимера методом аминирования дает более надежные результаты, однако оценка полученных данных осложняется образованием в цепях полимера аллильных структур и влиянием присоединившихся аминогрупп на реакционную способность соседних атомов хлора.

Вулканизация окислами металлов типа свинцового глета или окиси цинка осуществляется в результате взаимодействия окислов с сульфогруппами. Процесс вулканизации ускоряется в присутствии воды, что объясняется, по-видимому, гидролизом сульфохлоридных групп. Применили метод ситового анализа для определения реакционной способности сульфохлорированного полиэтилена при взаимодействии его с различными реагентами. Для анализа использовался 15%-ный раствор в тетралине промышленного сульфохлорированного полиэтилена, содержащего 27,5% хлора и 1,5% серы. Большинство полифункциональных аминов вызывает быстрое образование геля в растворах полимера при комнатной температуре, однако меламин и гексаметиленetetрамин действуют медленнее, так как они нерастворимы в тетралине. Если полимер предварительно реагирует с

монофункциональным амином, то при последующем взаимодействии с диамином стабильные поперечные связи не образуются (этот факт свидетельствует об участии сульфохлоридных групп в реакциях аминирования). Реакция с мочевиной протекает медленно; при последующем нагревании выделяется газ. Взаимодействие с сернистым натрием приводит к образованию геля при продолжительном.

Результаты ситового анализа сульфохлорированного полиэтилена при 100°C в течение 5 час

Таблица 3.1.3.

Реагент	Результаты
Диэтилдитиокарбамат цинка	Образование геля умеренной прочности
Дибутилдитиокарбамат цинка	Назначительное изменение вязкости
Диметилдитиокарбамат свинца	Очень прочный гель
Тетраметилтиураммоносульфид	Умеренное повышение вязкости
Тетраметилтиурамдисульфид	Наибольшее изменение вязкости
2-Меркаптоимидазолин	Образование геля умеренной прочности
2-Меркаптобензотиазол 2-Бензотиазилдисульфид 2-Меркаптотиазолин	Наибольшее изменение вязкости

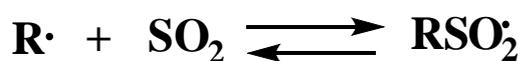
нагревании при 100°. Однако указанные реагенты также не растворяются в тетралине.

При нагревании сульфохлорированного полиэтилена в твердом виде или в растворе до 150° в отсутствие стабилизаторов (или до более низкой температуры, но в присутствии катализатора) происходит выделение сернистого газа и небольшого количества хлористого водорода. Анализ ИК-спектров показывает, что все сульфохлоридные группы можно удалить из полимера нагреванием его в тетралине в течение 2 час при 175°. После удаления сульфохлоридных групп полимер не теряет способности сшиваться в присутствии некоторых реагентов, как, например, этилендиамина, 2-

меркаптоимидазолина и карбонила железа. Предполагается, что эти реагенты взаимодействуют с активными атомами хлора. Еще легче вступают в реакцию с предварительно нагретым полимером монохлористая сера и серная кислота. Эти вещества, по-видимому, реагируют по двойным связям, образующимся в результате нагревания полимера.

Хлорированный полиэтилен можно вулканизовать серой и дифенилгуанидином или тиурамдисульфидом.

Продукты сульфохлорирования полиэтилена обнаруживают хрупкости до содержания хлора 6% и серы 1,4%. Вулканизация сульфохлорированного полиэтилена в присутствии свинцового глета и дисульфида приводит к получению продуктов, характеризующихся максимальным удлинением 500% и сопротивлением разрыву 98,4 кг/см². Сопротивление разрыву вулканизированного сульфохлорированного полиэтилена составляет 351,5 кг/см². Сульфохлорированию подвергали полипропилен с молекулярным весом 40 000. Несмотря на частичную кристалличность, полиэтилен растворяется в четыреххлористом углероде при 55°; реакцию проводят при этой же температуре. Установлено, что присутствие сернистого ангидрида уменьшает степень деструкции полимера при данной степени хлорирования. Это достигается в том случае, когда равновесие в приведенном ниже уравнении сдвигается вправо и воздействию подвергается только углеродный радикал



Из полиэтилена более низкого молекулярного веса (13 500) получен сульфохлорированный продукт, содержащий 4,6% хлора и 1,3% серы. Этот продукт после вулканизации обладает почти такой же прочностью (сопротивление разрыву 87 кг/см², максимальное удлинение 500%), как и вулканизат высокомолекулярного сульфохлорированного этилена. Сульфохлорирование полиэтилена проводят на свету в четыреххлористом углероде при 53° с использованием в качестве реагента хлористого сульфурила и пиридина как катализатора. Другой образец того же поли-

этилена подвергали сульфохлорированию до получения продукта с более высоким содержанием хлора и серы (10,2% хлора и 2,7% серы); соответствующий вулканизат оказался прочнее первого (разрывная прочность $119,5 \text{ кг/см}^2$, максимальное удлинение 450%). Если содержание хлора достигает 30%, полимер становится жестким и размягчается при температуре около 100°C .

3.2. Технологические свойства эластомерных композиционных материалов, полученные с использованием местных сырьевых ресурсов

Пластические и эластические свойства каучука проявляются одновременно в зависимости от предшествующей обработки, каучука каждой из них проявляется в большей или меньшей степени пластичность невулканизированного каучука постепенно снижается при вулканизации, а эластичность возрастает. К зависимости от степени вулканизации соотношение этих свойств каучука постепенно изменяется. Для невулканизированных каучуков более характерным свойством является пластичность, а вулканизированные каучуки отличаются высокой эластичностью. Но при деформациях невулканизированного каучука наблюдается также частичное восстановление первоначальных размеров и формы, то есть наблюдается некоторая эластичность, а при деформациях резины можно наблюдать некоторые не исчезающие остаточные деформации.

Для оценки способности каучуков и резиновых к пластическим деформациям необходимо знать не только пластичность, но и сопротивление невулканизированного каучука воздействию внешних сил, прочность его деформации под действием сжимающих сил, способность к эластическому восстановлению.

Наполнение эластомеров с различными наполнителями приводит к существенному изменению их пласто-эластических свойств, исследование этих свойств позволяет получить ценную информацию о композиции и стабильности их поведения в поле сдвиговых напряжений. Изменения

пласто-эластических свойств, не вулканизованных резиновых смесей, наполненных МН. По мере увеличения содержания МН до 40-50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука значения пластичности (Р) уменьшаются до 15% . Наибольшее снижение значений Р достигается при их содержании ≥ 50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Физико-механические показатели эластомерных композиций на основе местных сырьевых ресурсов

Таблица 3.2.1

Марка резиново й смеси	№ Образца	Толщина образца мм	Ширина мм	Площадь сочинени я образца мм ²	Нагрузка кг	Прочно сть при разрыве	Относите льная	Примене ния
199 Твердость 71	1	1,97	6,0	11,82	8,2	69	230	Стандартные
	2	2,03	6,0	12,18	8,4	69	240	
	3	2,08	6,0	12,48	8,4	67	230	
199 №1 Твердость 70	1	1,91	6,0	11,46	5,6	48,8	230	20 % бентанит
	2	2,0	6,0	12,0	5,6	46,6	230	
	3	2,02	6,0	12,12	6,1	50,3	250	
199 №2 Твердость 59	1	2,02	6,0	12,12	5,4	44,5	400	40 % бентанит
	2	1,94	6,0	11,64	5,4	46,4	400	
	3	2,03	6,0	12,18	5,5	45,1	370	
199 №3 Твердость 57	1	2,14	6,0	12,84	4,8	37,4	470	60 % бентанит
	2	2,10	6,0	12,6	5,0	39,7	460	
	3	2,05	6,0	12,3	5,1	41,4	530	

Уменьшение пластичности обусловлено заполнением пространства между макромолекулами и взаимодействием активных центров образованных при пластикации эластомера с частицами наполнителей. Введение местных сырьевых ресурсов оказывает значительное влияние на вязкость резиновых смесей, которое определяет их технологическое поведение. В общем случае, с увеличением содержания как МН, так инертные и высокоактивные, возрастает эффективная вязкость смесей при малых сдвиговых деформациях, при этом снижается их способность к эластическому восстановлению. Это увеличение связано с уменьшением общего объема эластомера в композиции, приводящее, соответственно, к повышению жесткости эластомерных

композиций. Из представленных данных видно, что до содержания 40 мас.ч. наполнителей на 100 мас.ч. каучука значения вязкости наполненных резиновых смесей практически одинаковы. Однако, когда содержание наполнителя становится ≥ 40 мас.ч., вязкость эластомерных композиций, высокоактивных наполнителях возрастает более интенсивно. Вероятно, это обусловлено его большей удельной адсорбционной поверхностью и особенностями взаимодействия на границе раздела фаз каучук-наполнитель. (Табл 3.2.1.)

При введении ≤ 30 мас.ч. наполнителя на 100 мас.ч. каучука ЖД изменяется незначительно, после чего имеет место возрастание жесткости при относительно небольших изменениях дозировок наполнителя. Повышение его содержания ≥ 80 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука приводит к увеличению значений ЖД более, чем в четыре раза по сравнению с не наполненными. Такое поведение наполненных эластомерных смесей обусловлено тем, что в умеренных дозировках наполнителя каучук предотвращает поверхностное взаимодействие частиц наполнителя, приводящее к падению.

Такое поведение наполненных эластомерных смесей обусловлено тем, что в умеренных дозировках наполнителя каучук предотвращает поверхностное взаимодействие частиц наполнителя, приводящее к падению пластичности. Дальнейшее введение наполнителя из-за непосредственного контакта его частиц (уменьшения границы полимер-наполнитель и повышения границы наполнитель-наполнитель) приводит к падению пластичности и возрастанию жесткости эластомерных композиций.

Таким образом, изучение пластоэластических свойств эластомеров, наполненных МН до 20 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука наполнителями, показало, что они по комплексу основных технологических свойств, сообщаемых им смесям на основе различных типов каучуков, практически не отличаются от исходных наполнителей. Однако, при высоких степенях

наполнения (≥ 20 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) необходимо учитывать структуру и свойства приводящих к более значительному увеличению эффективной вязкости резиновых смесей.

3.3. Физико-механические свойства эластомерных композиционных материалов, полученные с использованием местных сырьевых ресурсов

Важнейшей особенностью, определяющей в значительной степени механические свойства резин, являются физико-механические показатели. В этом аспекте в данном разделе изучено влияние содержания наполнителей упруго-прочностные свойства вулканизатов. Исследования показали, что введение наполнителей в эластомерную композицию условная прочность (f_p) и относительное удлинение ($E_{отн}$) вулканизатов (Рис.3.3.1). Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к уменьшению f_p и $E_{отн}$. Эффективное влияние исследуемых наполнителей на прочностные показатели композитов, возможно, обусловлено структурными свойствами каучука и наполнителей.

Не менее важный интерес представляет выяснение степени наполнения на сопротивление раздиру (P_a) вулканизатов. P_a наполненных эластомерных композиций определяется рядом факторов, основным из которых является связь матрицы с наполнителем. (рис.3.3.1)

Зависимость P_a вулканизатов от содержания исследуемых наполнителей. Видно, что введение наполнителей значительно повышает сопротивление резин раздиру .

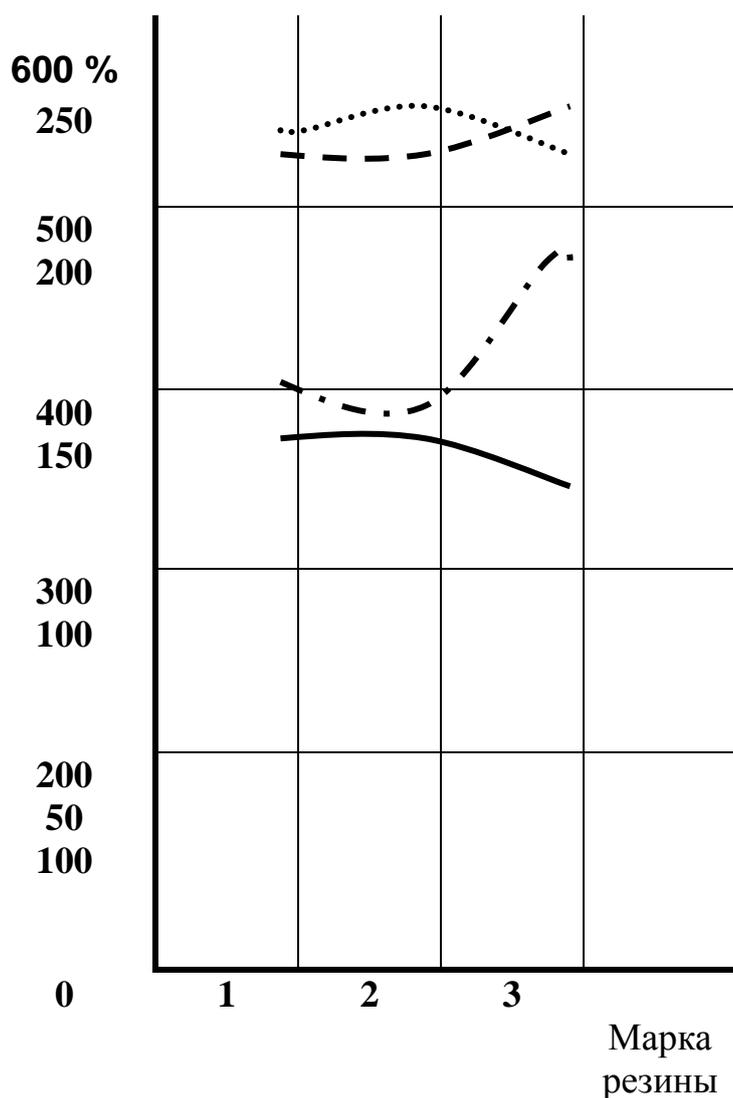


Рис 3.3.1. Относительно удлинение % резиновых образцов с различным составом наполнителя. Стандартный (---), 20 масс.ч.(-o o-), 40 масс.ч. (-o-o-), 60 масс.ч.(-----) наполнителя.

В наполненных композициях с увеличением содержания наполнителя наблюдается повышение твердости и снижение эластичности по отскоку. Вероятно, это связано с тем, что с ростом степени наполнения смеси уменьшается относительное содержание каучуковой фазы, т.е. уменьшается эффективное количество упругого материала, что, в свою очередь, приводит к уменьшению эластичности и повышению твердости.

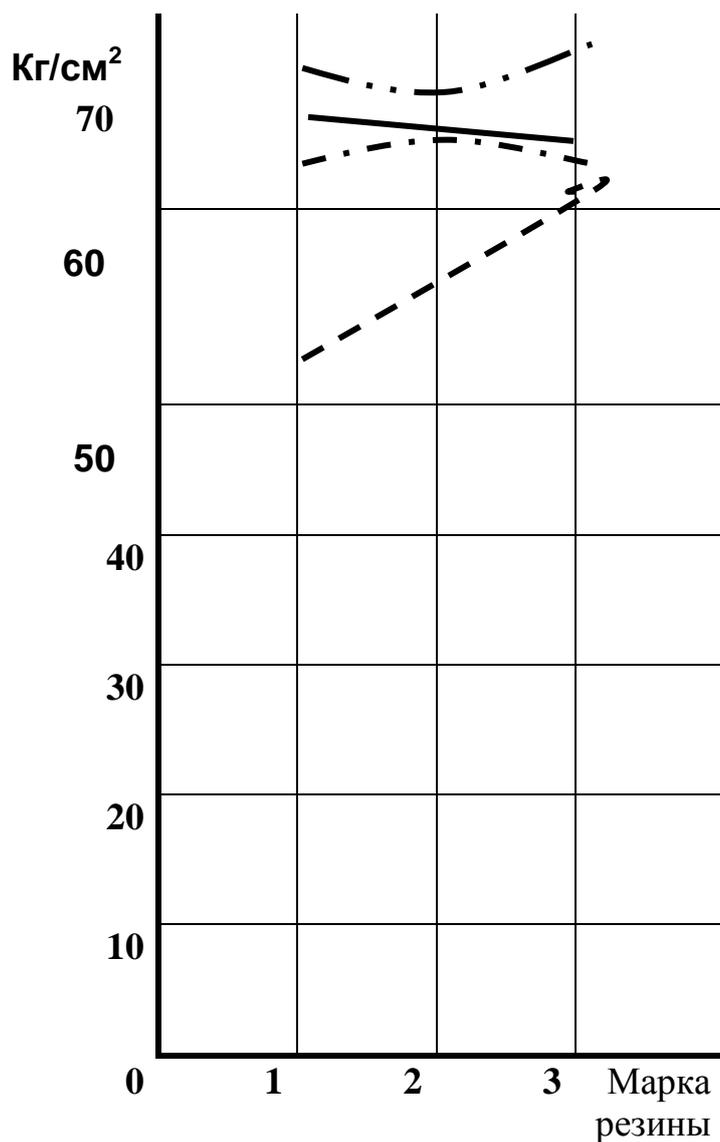


Рис..3.3.2.Прочность при разрыве кг/см² резиновых образцов с различным составом наполнителя



Введение в состав эластомеров различных ингредиентов является эффективным способом их модификации. С помощью ингредиентов можно получать композиции с улучшенными технологическими и физико-механическими свойствами при одновременном снижении их стоимости. Для указанных целей наибольшее применение получили твердые высокодисперсные, наполнители неорганического и органического происхождения.

Несмотря, на многочисленность проведенных исследований в области структурно-химической модификации ингредиентов, успехи в этой области далеко не исчерпаны. Остается весьма актуальным улучшение свойств эластомеров с применением модифицированных ингредиентов. На сегодняшний день сформулирована общая концепция получения ингредиентов с высокой активностью.

Рецептура резиновых композиций

Таблица 3.3.1

№	Наименование материалов	На 100 ч массы каучука	Массовая доля %
1	Каучук СК	100,00	30,86
2	Сера	2,17	0,67
3	Тиазол 2МБС	1,81	0,56
4	Тиурам Д	0,20	0,06
5	Белила цинковые	1,00	0,31
6	Параоксинеозон	3,00	0,93
7	Парафин	5,00	1,54
8	Мел	33,0	10,19
9	Бентонит	137,12	42,32
10	Масло Н-20А	40,70	12,56
	Всего:	324,00	100,00

Лучшими технологическими свойствами обладают бентониты, монтмориллонит которых содержит преимущественно обменные катионы натрия. Для изучения физико-химические свойства Келеского бентонита была составлена рецептура модифицированной эластомерной композиции.(табл. 3.3.1)

Установлено, что высокие адсорбционные свойства бентонита, а после магнитной сепарации ее структурные показатели приближаются к

синтетическим минеральным наполнителям, благодаря чему появляется возможность их замены в производстве композиционных эластомерных материалов.

Важнейшей особенностью, определяющей в значительной степени механические свойства резин, являются физико-механические показатели. В этом аспекте в данном разделе изучено влияние содержания наполнителей упруго-прочностные свойства вулканизатов.

Исследования показали, что введение изучаемых наполнителей в эластомерную композицию условная прочность (f_p) и относительное удлинение ($E_{отн}$) (Рис.3.3.2.). Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к уменьшению f_p и $E_{отн}$. Эффективное влияние исследуемых наполнителей на прочностные показатели композитов, возможно, обусловлено структурными изменениями после сепарации КБ.

Выше приведенные исследования в модельных смесях, составленных на основании стандартного рецепта, имеющего в своем составе только матрицу, вулканизирующий агент и наполнитель показывают полную пригодность КБМ в качестве наполнителя для композиционных эластомерных материалов. Для окончательного заключения о возможности их применения необходимы проведение исследований в производственных рецептурах нами проведены исследования в производственных рецептурах. Производственные рецептуры представляют собой многокомпонентную систему, состоящую из различных по своей природе, структуре и реакционной способности ингредиентов. В этой связи представляет интерес выяснить, сохраняются ли свойства исследуемых наполнителей и как изменяется их поведение в среде различных ингредиентов при создании резиновых смесей для получения резино-технических изделий различного назначения.

Исследовались разработанные композиции на основе существующих промышленных рецептов, из которых в настоящее время выпускаются различные резино-технические изделия.

Физико-механические свойства резиновых изделий

Таблица 3.3.2.

Наименование показателей	содержание наполнителей, масс. ч.			
	КБ	КБМ	КБ	КБМ
	30	30	50	50
Пластичность, усл. ед.	0,29	0,29	0,24	0,21
Время вулканизация при 416К, мин	25	25	25	26
Условная прочность при растяжении, МПа	3,6	3,6	3,4	6,3
Относительное удлинение при растяжении, %	200	200	140	126
Остаточное удлинение при растяжении, %	80	80	62	58
Твердость по Шору-А	60	60	79	84

Однако, при больших (≥ 20 мас.ч.) степенях наполнения между исследуемыми наполнителями проявляется заметное различие. Полученные данные показывают, что введение более 60 мас.ч. КБМ на 100 мас. ч. каучука приводит к заметному снижению пластичности и возрастанию вязкости резиновых смесей, чем в случае использования КБ. В это же время физико-

механические свойства вулканизатов, содержащих КБМ в два раза превышают соответствующие показатели резин, содержащих КБ, что хорошо согласуется с результатами исследований модельных резин.

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ УСКОРИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА.

Как правило, свойства резин зависят от правильного выбора технологического режима и вулканизирующей системы, при которой формируется структура и соответствующие физико-механические характеристики эластомерной композиции.

Согласно современным представлениям серная вулканизация рассматривается как микрогетерогенный процесс, который определяется не только закономерностями элементарных химических реакций между каучуком и вулканизирующим агентом, но и коллоидно-химическими факторами. При введении традиционных ускорителей: альтакса и каптакса в состав эластомерной композиции, доля гетерогенной реакций возрастает, что обуславливается формированием вулканизационной сетки с узким распределением активных цепей по размерам и улучшением свойств вулканизатов. В этом аспекте определенного внимания заслуживает азотсодержащий ускоритель, отличающийся донорно-акцепторным характером, кроме этого представляло интерес выяснить влияние их на структурообразование вулканизатов.

В качестве объектов были использованы композиции на основе ново синтезированного каучука, содержащие 1,0:3,0:5,0 мас.ч. соответственно органических ускорителей.

Как показали проведенные исследования, первоначальным актом взаимодействия серы с ускорителем и активатором является образование сульфидирующего комплекса, ДАВ, которые непосредственно участвуют при формировании пространственной сетки эластомера.

Подтверждением этого являются показатели структурных параметров, увеличение степени, которая более ярко выражается в композициях, содержащих 3,0 мас.ч. органических ускорителей по сравнению с альтаксом при этом содержание связанной серы увеличивается. Заметно, что благодаря

концентрированию серы и ускорителя органических ускорителей в ядре мицелл выход ДАВ на первой стадии вулканизации повышается, а побочные реакции самой серы или ускорителя с каучуком подавляются. При ведении органических ускорителей в состав композиции не только ускоряется процесс вулканизации в результате сокращения индукционного периода и более интенсивного сшивания меняется также молекулярная структура сетки и комплекс свойств композиции.

Исследования азот-, фосфорсодержащих органических ускорителей в композициях близки по своему характеру действия композициям на основе исходных каучуков, которые где максимум степени сшивки по времени совпадает с максимум содержания связанной серы. Это, видимо, указывает на то, что с начало вулканизации образуются полисульфидные связи, которые при дальнейшем нагревании переходят в связи с меньшим числом атомов серы. Характерным азот-, фосфорсодержащих органических ускорителей в данных композициях является уменьшение степени сульфидности поперечных связей в оптимуме вулканизации при одновременном увеличении густоты сетки.

Изменение структуры вулканизационной сетки свидетельствует о том, что усиливается гетерогенный характер реакций, уменьшается доля серы ускорителей, расходующихся в побочных реакциях. Следствием гетерогенного характера реакции является формирование вулканизационной сетки с более узкой межмолекулярной реакцией активных цепей, что приводит к созданию эластомерных композиций с высоким модулем упругости.

Исследование эластомерных композиций показали, что значение структурных параметров сетки с увеличением содержания азот-, фосфорсодержащих органических ускорителей находятся на уровне с показателями каптакса. Результаты исследования кинетики набухания вулканизатов позволяют определить несколько сформирована густота сетки.

Установлено, что при полной замене альтакса и каптакса на азот-, фосфорсодержащих органических ускорителей, заметно улучшаются физико-механические свойства эластомерных композиций, при этом удается уменьшить их содержание в рецептуре.

Структурные изменения вулканизационной сетки хорошо коррелируются с динамической выносливостью и прочностью при разрыве эластомерных композиций.

Таким образом, основной лимитирующей стадией при формировании структуры вулканизатов является вулканизирующий комплекс, образующийся при смещении серы и азот-, фосфорсодержащих органических ускорителей. В этой системе, как указывалось выше, азот-, фосфорсодержащих органических ускорителей проявляют поверхностно-активные свойства: хорошей смачиваемостью, благодаря указанному эффекту, дисперсные частицы, ДАВ, сформировавшиеся у поверхности оксида цинка, приобретают кинетическую стабильность и постепенно диспергируются в массе каучука. Поверхностный слой азот-, фосфорсодержащих органических ускорителей улучшает также совместимость вулканизирующего комплекса с каучуком и, тем самым, способствует адсорбции каучука на его поверхности, в отличие от традиционных ускорителей (альтакс, каптакс).

Результаты исследований азот-, фосфорсодержащих органических ускорителей в качестве ускорителей вулканизации эластомеров позволяют целенаправленно регулировать структуру вулканизационной сетки при одновременном улучшении их комплекса свойств.

Выше проведенными исследованиями было показано, что наличие атомов азота и фосфора в составе азот-, фосфорсодержащих органических ускорителей благоприятно сказывается на процесс структурообразования эластомеров. Также было отмечено, что существенную роль в процессе формирования вулканизационной сетки создания композиционных материалов с высокой степенью гомогенности оказывает поверхностно-

активные свойства, присущие азот-, фосфорсодержащих органических ускорителей.

Технологические и физико-механические свойства резиновых смесей № 10-350

Таблица 4.3

Наименование показателей	Содержание наполнителей, масс. ч.			
	ЕК	ГЛЕЖ	ЕК	ГЛЕЖ
	20	20	30	30
Пластичность, усл. ед.	0,41	0,39	0,39	0,36
Клейкость	0,74	0,84	0,75	0,96
Условная прочность при растяжении, Мпа	5,8	6,4	5,8	8,9
Относительное удлинение при растяжении, %	250	240	240	200
Остаточное удлинение при растяжении, %	25	18	20	14
Сопротивление раздиру, кН/м	18,8	222	18,6	23,1
Твердость по Шору-А электрическая	64	66	68	71
Прочность по пробою, ом/м	$1,9 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^7$

**Технологические и физико-механические свойства резиновых смесей №
83 13А**

Таблица 4.5.

Наименование показателей	Содержание наполнителей, масс. ч.			
	П 803	МУ	П 803	МУ
	20	20	80	80
Пластичность, усл. ед.	0,38	0,38	0,34	0,32
Условная прочность при растяжении, МПа	9,0	13,8	8,9	14,2
Относительное удлинение при растяжении, %	500	660	440	480
Остаточное удлинение при растяжении, %	25	14	16	8
Сопротивление раздиру, кН/м	10,8	12,2	11,2	16,4
Твердость по Шору-А	42	48	64	62
Коэффициент теплового старения при 373К, 72 час	0,6	0,8	0,71	0,94
Коэффициент радиационной стойкости, усл.ед.	0,31	0,64	0,42	0,95
Электрическая прочность по пробую, ом/м	$2,8 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^6$	$8,7 \cdot 10^6$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено влияние органических ускорителей на кинетику и механизм вулканизации каучука. При этом установлены особенности процесса вулканизации: стойкость и преждевременная вулканизация резиновых смесей.

2. Изучены технологические и реологические свойства эластомерных композиций содержащих различные ингредиенты.

3. Рассмотрены упруго-прочностные свойства наполненных вулканизатов и показано, что органических ускорителей проявляют эффективное действие во всех случаях.

4. Разработаны рецептуры композиционных эластомерных материалов и технологии их получения с использованием различных ингредиентов.

ВЫВОДЫ

На основе полученных результатов можно сделать следующие основные выводы заключения:

- Изучена модификация бентонита методом магнитной сепарации и разработана технологии его получения.

- Изучены технологические свойства наполненных эластомерных композиций очищенным бентонитом при этом показано, что минеральные наполнители по значению кажущейся энергии активации вязкого течения, повышению эффективной вязкости и снижению способности системы к накоплению энергии;

- Рассмотрены упруго-прочностные свойства наполненных вулканизатов и показано, что модифицированные алюмосиликатные наполнители проявляют эффективное действие в некристаллизующемся каучуке, а модифицированный углерод по сумме эффектов воздействия находится на уровне полуусиливающих типов техуглеродов.

Разработаны рецептуры композиционных эластомерных материалов и технологии их получения с использованием предложенных нами модифицированного наполнителя КБ.

Список использованной литературы

1. Справочник резинщика. М., 1999 Догадкин Б.А. Химия эластомеров. М., 1997 Лепетов В.А.,
2. Юрцев Л.Н. Расчеты и конструирование резиновых изделий. Л., 2000
3. Говорова О. А. Свойства резин на основе этилен пропиленовых каучуков. - М.: Высшая школа, 1996.
4. Кузнецов Д.А. Общая химическая технология. - М.: Высшая школа, 1989.
5. Кузнецов С.В. Процесс производства Этилен-пропиленовых каучуков. – М.: Энциклопедия полимеров, т. 3, 2001.
6. Попов И.С. процесс производства термоморозомаслобензостойких фторсилоктановых каучуков широкого назначения и материалов на их основе. – М.: Высшая школа, 1995.
7. Гармонов И.В. Синтетический каучук, 1996, 753 с.
8. Лосев И.П. Химия синтетических полимеров, 2001, 577 с.
9. Кирпичников П.А. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков, 1991, 264 с.
10. Стрелихеев А.А. Основы химии высокомолекулярных соединений, 1998, 440 с.
11. Кноп А.Н. Фенольные смолы и материалы на их основе, 2002, 280 с.
12. Горбунов Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов, 2003, 368 с.
13. Тугов И.И. Химия и физика полимеров, 1998, 433 с.
14. Wright P.N. Solid polyurethane elastomers, 2003, 304 с.
15. Аверко-Антонович И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров, 2002, 605 с.
16. Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров, 1993, 400 с.
17. Башкатов Т.В. Технология синтетических каучуков, 2000, 359 с.

18. Калинина Л.С. Анализ конденсационных полимеров, 1997, 296 с.
19. Мухутдинов А.А. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин, 1999, 400 с.
20. Фихтенгольц В.С. Атлас ультрафиолетовых спектров поглощения веществ, применяющихся в производстве синтетических каучуков, 2003, 189с.
21. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения, 1999, 656 с.
22. Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и её применение в промышленности, 1999, 240 с.
23. Ребиндер П.А. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, 2002, 224 с.
24. Вендорф Д.Н. Жидкокристаллический порядок в полимерах, 1991, 352 с.
25. Наметкин Н.С. Синтез и свойства мономеров, 1994, 300 с.
26. Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров Том 2, 1994, 516 с.
27. Апухтина Н.П. Синтез и свойства уретановых эластомеров, 1996, 184 с.
28. Коршак В.В. Итоги науки химические науки химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений том 6, 1991, 854 с.
29. Коршак В.В. Итоги науки химические науки химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений том 8, 1996, 710 с.
30. Коршак В.В. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений Том 9, 1997, 946 с.
31. Соболев В. М., Бородин И. В., Промышленные синтетические каучуки, М., 2001;
32. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А., Химия эластомеров, 2 изд., М., 1999;
33. Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармонова, 2 изд.. Л., 1983. Б. Д. Бабицкий. Ф. Е. Куперман.
34. Говорова О. А. Свойства резин на основе этилен пропиленовых каучуков. - М.: Высшая школа, 1996.

35. Кузнецов Д.А. Общая химическая технология. - М.: Высшая школа, 2000.
36. Кузнецов С.В. Процесс производства Этилен-пропиленовых каучуков. – М.: Энциклопедия полимеров, т. 3, 2002.
37. Попов И.С. процесс производства термоморозомаслобензостойких фторсилоктановых каучуков широкого назначения и материалов на их основе. – М.: Высшая школа, 2004.
38. Тадмор З.Н. Теоретические основы переработки полимеров, 1984, 632 с.
39. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров.-М.: Химия, 1991.- 210 с.
40. Ибадуллаев А., Тешабаева Э.У., Негматов Н.С. ЭПР- и ИК-спектроскопические исследования структуры полимерных композиций, наполненных модифицированным углеродом, вблизи перколяционного порога протекания. // Ж. Композиционные материалы.- 2001.- № 2.- С.64-66.
41. <http://mars.udsu.ru/cgi-bin/cls/journal.content>, Рекомендации по оценке гигиенических свойств обувных материалов наряду с методами оценки электрофизических свойств, 2004.
42. WWW. Yandex.ru, WWW. Yahoo.com, 2004 г.
43. Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А. Негматов С.С. Новый ускоритель вулканизации для бутадиен-стирольный каучуков // Ж.Каучук и резина.- М.- 1997.- № 3.- С.46-48.
44. Справочник резинщика, Материалы резинового производства, под редакцией Захарченко П.И., Ящунская Ф.И., Евстратов В.Ф., Орлавский П.Н., Издательство «Химия», Москва, 1971, с.481.
45. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров.- М-«Химия».- 1976.- 368с.
46. Гоффман. Вулканизация и вулканизирующие агенты.-Л.:Химия,1988.- 465 с.

47. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичевский В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров.- М.: Химия, 1996.-388 с.
48. Негматов С.С. Проблемы создания эффективных ингредиентов на базе минерального и вторичного сырья Республики Узбекистан и композиционных материалов многофункционального назначения. // Ж. Композиционные материалы.- 2000.- № 3.- С. 4-8.
49. Ахунджанов Д.Б., Уральский М.Л., Юсупбеков А.Х., Горелик Р.А. Применение фосфогипса в качестве наполнителя резиновых смесей.// Ж. Каучук и резина.- 1982.-№ 12.- С.20-22.
50. Юсупбеков А.Х., Ахунджанов Д.Б., Абдурашидов Т.Р. Влияние вторично обогатленного каолина Ангренского месторождения на кинетику вулканизации резиновых смесей и свойств вулканизатов. // Ж. Каучук и резина.- 1980.- № 12.- С. 53-54.
51. Ибадуллаев А.С., Юсупбеков А.Х., Абдурашидов Т.Р., Уральский М.Л. Влияние углеродсодержащего вторичного сырья на свойства эластомерных композиций. // Ж. Каучук и резина.- 1987.- № 8.- С.26-17.
52. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х., Козлов А.А. Композиции на основе ПВХ, наполненные вторичным волокнистым сырьем. // Ж.Пластические массы, 1989.- № 9.- С.20-22.
53. Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А. Негматов С.С. Новый ускоритель вулканизации для бутадиен-стирольный каучуков // Ж.Каучук и резина.- М.- 1997.- № 3.- С.46-48.
54. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х., Махмудов А.А. Использование отходов производства фурановых смол в качестве пластификаторов в производстве ПВХ композиции.// Ж. ДАН Рuz.- 1994.- № 6.- С.36-38.
55. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х. Исследование технологических свойств резиновых смесей, наполненных углеродсодержащим вторичным сырьем.

//Ж. Промышленность СК, шин и резинотехнических изделий.-1988.- №12.- С.25-27.

56. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х., Махмудов А.А. Исследование термостабилизирующих свойств кубового остатка фурилового спирта в эластомерных композициях.// Ж. ДАН УзССР.- 1989.- №11.- С.39-40.

Каримов И.А. Гарантия нашей благополучной жизни- построение демократического правового государства либеральной экономики и основ гражданского общества

ПРИЛОЖЕНИЕ