

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКЕ УЗБЕКИСТОН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 678.044.3

ХАМДАМОВА ОДИЛА БАТУРОВНА

**РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ИЗНОСОСТОЙКИХ РЕЗИНОВЫХ
СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени магистра

по специальности 5А321801 – Технология производства

резиботехнических изделий

Научный руководитель: Тешабаева Э.У.

д.т.н., доц.

ТАШКЕНТ – 2018

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Современное состояние создания резиновых смесей	11
1.2. Влияние минеральных наполнителей на структуру и свойства композиционных эластомерных материалов	31
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	36
2.1. Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей	38
2.2. Определение структурных параметров сетки вулканизатов.....	38
2.3. Определение степени диспергирования наполнителей в резиновых смесях.....	40
2.4. Определение технологических свойств резиновых смесей в процессе пластификации.....	41
2.5. Определение пластичности резиновых смесей	43
2.6. Определение жесткости изластического восстановления по Дефо.....	44
2.7. Вулканизация резиновых смесей и определение физико-механических показателей резин.....	44
2.8. Определение плотности резины на весах Жоли.....	44
2.9. Определение технических показателей вулканизатов	46
2.10. Определение износостойкости резин	47
ГЛАВА III. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИНГРЕДИЕНТОВ ВЛИЯЮЩИЕ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ РЕЗИН.....	48
3.1. Исследование влияния модификации минеральных наполнителей на технологические свойства резиновых смесей.....	49
3.2. Исследование физико-механических свойств наполненных композиционных эластомерных материалов	58
3.3. Разработка рецептур композиций для износостойких резинотехнических изделий и исследование их свойств	66
ВЫВОДЫ.....	71
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	73

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, СИМВОЛЫ, ЕДИНИЦ

И ТЕРМИНЫ

СКИ-3 – синтетический изопреновый каучук.

СКН-18 – синтетический бутадиен-нитрильный каучук.

СКМС-30РП – бутадиен-стирольный каучук.

Наирит КР-50 – хлоропреновый каучук.

Д – эквивалентный диаметр наполнителей.

ЕК – Еленинский каолин.

МУ – модифицированный углерод (отход производства ацетилена).

Γ_p – равновесная адсорбция.

Γ_{\max} – максимальная адсорбция.

Γ – адсорбция.

τ – время.

T – температура.

$M_{кр}$ – крутящий момент.

λ – обрабатываемость.

M_6/M_M - платицируемость.

$V_{пл}$ – скорость пластификации.

$M_{отн}$ – относительный крутящий момент.

$\dot{\eta}$ – скорость вращения ротора.

K – коэффициент заполнения.

γ – скорость сдвига.

ν – напряжения сдвига.

$\dot{\eta}_э$ – эффективная вязкость.

E – энергия активации.

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 25699.1-93 – метод отбора проб;

ГОСТ 25699.2-93 – определения удельной условной поверхности;

ГОСТ 25699.3-93 – определения иодного числа;

ГОСТ 25699.4-93 – определения удельной адсорбционной поверхности;

ГОСТ 25699.5-93 – определения адсорбции масла;

ГОСТ 25699.6-93 – определения pH водной суспензии;

ГОСТ 25699.7-93 – определения массовой доли потерь при 378 К;

ГОСТ 25699.8-93 – определения зольности;

ГОСТ 25699.9-93 – определения массовую долю общей серы;

ГОСТ 25699.10-93 – определения массовой доли остатка после просева через сито с сеткой 05К;

ГОСТ 10201-90 – определения жесткости и эластическое восстановление по Дефо;

ГОСТ 415-90 – определения пластичности;

ГОСТ 10722-96 – определения вязкости по Муни;

ГОСТ 262-93 – определения твердости по Шору;

ГОСТ 270-90 – определения упругопрочностные свойства при растяжении;

СЭВ 1217-98 – определения остаточной деформации при сжатии в условиях постоянной деформации;

ГОСТ 261-94 – определения при постоянной деформации;

ГОСТ 2048-95 – определения теплообразование, остаточную деформацию и усталостную выносливость при многократном сжатии;

ГОСТ 6950-93 – определения эластичности по отскоку;

ГОСТ 9982-96 – определения релаксации напряжения при сжатии;

ГОСТ 408-98 – определения морозостойкости при растяжении;

ГОСТ 412-96 – определения кольцевого модуля;

ГОСТ 252-95 – определения относительного гистерезиса и полезной упругости при растяжении;

ГОСТ 209-95– определения прочности связи с металлом при отрыве;

ГОСТ 19607-94 – каолин обогащенный для химической промышленности;

ГОСТ 19608-94 – каолин обогащенный для резинотехнических и пластмассовых изделий, искусственных кож и тканей;

ГОСТ 19285-93 – каолин обогащенный для производства бумаги и картона;

ГОСТ 7885-97 – углерод технический для производства резины.

ВВЕДЕНИЕ

Государственной программы по реализации Стратегии действий в Год диалога с народом и интересов человека.

Для реализации мер, указанных **в третьем направлении – «Развитие и либерализация экономики»**, предусматриваются внедрение современных технологий для производства экспортоориентированной продукции и материалов, развитие транспортнологистической инфраструктуры, повышение инвестиционной привлекательности для развития предпринимательства и иностранных инвесторов, улучшение налогового администрирования, внедрение современных принципов и механизмов регулирования банковской деятельности, развитие многопрофильных фермерских хозяйств, а также ускоренное развитие индустрии туризма. В 2017-2021 годах планируется реализовать отраслевые программы, предусматривающие в общей сложности 649 инвестиционных проектов на сумму 40 миллиардов долларов США. В результате в последующие 5 лет производство промышленных товаров увеличится в 1,5 раза, его доля в ВВП – с 33,6 процента до 36 процентов, доля перерабатывающей отрасли – с 80 процентов до 85 процентов.

Четвертое направление – «Развитие социальной сферы» предусматривает реализацию мер по повышению занятости населения, совершенствованию системы социальной защиты и охраны здоровья граждан, развитию и модернизации дорожно-транспортной, инженерно-коммуникационной и социальной инфраструктур, улучшению обеспечения населения электроэнергией, газом, качества социальной помощи уязвимым слоям населения, повышению статуса женщин в общественно-политической жизни, реформированию сферы здравоохранения, обеспечению доступности дошкольных образовательных учреждений, повышению качества и развитию общего среднего образования, среднего специального и высшего образования.

В частности, предусмотрено безусловное исполнение программ занятости населения путем создания 256,4 тысячи рабочих мест за счет реализации около 25 тысяч инвестиционных проектов по комплексному развитию территорий. В регионах с наиболее высоким уровнем безработицы намечается создать 46,8 тысячи новых рабочих мест, выделить кредиты 10 тысячам выпускников образовательных учреждений для начала предпринимательской деятельности.

В Ташкентской области развиты такие современные отрасли промышленности, как химическая, нефтехимическая, черная и цветная металлургия, машиностроение и переработка металлов.

Важным фактором в полном задействовании промышленного потенциала области, организации новых высокотехнологичных производственных мощностей стало создание специальной индустриальной зоны "Ангрен" в соответствии с указом Первого Президента нашей страны Ислама Каримова от 13 апреля 2012 года. Согласно указу Президента Республики Узбекистан Шавката Мирзиёева она преобразована в свободную экономическую зону "Ангрен", в ней созданы еще более широкие возможности и льготы.

Шавкат Мирзиёев 20 сентября 2016 года побывал в городе Ангрен, ознакомился с осуществляемой в этой экономической зоне созидательной работой, реализуемыми крупными инвестиционными проектами. В их числе проект по производству конвейерных лент, шин для сельскохозяйственной техники и автомобилей. Проект предусматривает производство в год 100 тысяч погонных метров конвейерной ленты, 200 тысяч шин для сельхозтехники и 3 миллионов автомобильных шин. Президент нашей страны ознакомился с ходом реализации данного проекта.

Конвейерные ленты и шины - весьма востребованная продукция в промышленности, сельском хозяйстве, жизни людей. Они ввозятся из-за рубежа. Производство этих товаров у нас в стране позволит заместить их

импорт и получать доход от экспорта. Данный завод имеет очень важное значение для экономики нашей страны, сказал глава нашего государства. Здесь будет производиться отвечающая международным стандартам, высококачественная продукция широкой номенклатуры. Люди получат источник стабильного дохода. С введением завода в строй будут обеспечены работой около 1,2 тысячи человек. Молодежь освоит современные технологии, приобретет необходимую квалификацию. До настоящего времени 68 специалистов повысили квалификацию в Китае.

Глава нашего государства дал поручения по подготовке специалистов узкого профиля для этого предприятия, использованию местного сырья. Отметил необходимость расширения сотрудничества с китайской компанией "Поли техноложи", поиска новых возможностей, разработки совместно с акционерным обществом "Узкимёсаноат" стратегии по расширению производства и углублению переработки, рассчитанной на 10 лет. В настоящее время на заводе активно продолжаются строительно-монтажные работы. Ожидается, что предприятие начнет производство шин 1 сентября текущего года. Здесь же представлена информация о проводимой работе по производству строительных материалов, автомобилестроительной, электротехнической и нефтехимической продукции, реализации перспективных проектов в СЭЗ "Ангрен", эффективному использованию пустующих зданий в Ташкентской области. Глава нашего государства обратил внимание на экономическую эффективность проектов, поинтересовался источниками сырья и рынками сбыта. Отметил важность содействия в организации деятельности предприятий, повышения конкурентоспособности продукции через снижение энергозатрат, обеспечения людей работой. [1]

Актуальность работы. В последние годы в Республике Узбекистан одним из приоритетных направлений в развитии научно-технического прогресса Республики Узбекистан является создание импортозамещающих

материалов и экспортоориентированной технологии с рациональным и эффективным использованием сырьевых ресурсов и отходов производства

Решение этих задач требует принципиально нового подхода к созданию высококачественных ингредиентов, на базе сырьевых ресурсов, располагаемых Республикой, с учетом специфики их структуры и свойств. В связи с расширением производства резино-технических изделий и шин в г. Ангрен по постановлению Президента РУзПП-2397 (от 28 августа 2015 года) «О мерах по реализации инвестиционного проекта «Организация производства конвейерных лент, сельскохозяйственных и автомобильных шин на территории СИЗ «Ангрен» значительно возрастает роль ингредиентов, позволяющих существенно повысить технические свойства эластомерных композиционных материалов, способных к эксплуатации в жарких климатических условиях Средней Азии.

Для решения проблем, связанных с дальнейшим развитием производства эластомерных композиционных материалов и создания конкурентоспособных резино-технических изделий и шин, прежде всего, необходимо разработать новые более эффективные технологии производства с рациональным использованием доступных и высококачественных сырьевых материалов.

До настоящего времени действующие предприятия резино-технических изделий Узбекистана работают, в основном, на привозном сырье, хотя на территории Республики имеются крупные месторождения алюмосиликатных и карбонатных наполнителей, такие как каолин, волластонит, бентонит и др. Другим видом неорганического и органического сырья, представляющим несомненный интерес для резиновой промышленности, является, углеродсодержащий материал вторичное сырьё производства ацетилена. Она неоднородны по химико-минералогическому и гранулометрическому составу и требуют всестороннего изучения физико-химических свойств, с целью выявления его поведения в процессе смешения и формирования эластомерных композиционных материалов

заданной структурой и свойствами, а также разработка состава резин работающих в экстремальных горных условиях.

Цель и задачи работы является разработка состава и технологии композиционных эластомерных материалов и изделий со специфическими свойствами (высокой износостойкости).

Поставленная цель была достигнута путем решения следующих задач:

- выбор и обоснование каучуков ингредиентов на основе местных сырьевых ресурсов для получения износостойких резин ;
- исследование физико-химических свойств выбранных ингредиентов;
- исследование рецептуры резиновых смесей на основе местных сырьевых ресурсов;
- исследование технологических физико-механических свойств резин с применением местных сырьевых ресурсов.

Научная новизна работы заключается в следующем. Исследование физико-химических свойств ингредиентов и возможности их применения в производстве резиновых смесей для получения износостойких материалов; изучено влияние разработанных ингредиентов на технологические свойства резиновых смесей и показана их влияние на процесс смешения и перерабатываемость композиции; установлено оптимальное содержание по влиянию на физико-механические свойства резин.

Практическая значимость результатов исследований. Показана, возможность разработки износостойких композиционных эластомерных материалов и изделий на их основе с применением местных сырьевых ресурсов.

Апробация работы. Материалы магистерской диссертационной работы были доложены и обсуждены на научно-технической конференций «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефтегазовой и пищевой промышленности» и «Труды XXVII – научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата» «Умидликимёгар – 2018»

Публикации. Основное содержание магистерской диссертации опубликовано 2 тезиса докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, общих выводов и приложений. Работа изложена на 76 стр. компьютерного текста, включая 7 рисунков, 7 таблиц и списка использованной литературы из 50 наименований.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СОЗДАНИЯ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Резина представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из полимерной основы и различных химических добавок (ингредиентов). Для получения резины применяют высокомолекулярные полимеры с низкой температурой перехода их стеклообразного или твердого кристаллического состояния в высокоэластическое – эластомеры.

По своему действию ингредиенты разделяются на вулканизирующие агенты, ускорители и активаторы вулканизации, наполнители, пластификаторы, противостарители и другие. Пластификаторы вводят в эластомерные материалы с целью повышения их эластичности или пластичности при переработке и эксплуатации. В связи с понижением вязкости при введении пластификаторов уменьшаются затраты энергии при смешении каучуков с ингредиентами и при формовании резиновых смесей, снижается температура переработки.

Вулканизация, как заключительный этап переработки резиновой смеси, позволяет закрепить приданную смесям форму путем перевода материала из вязко-текучего в высокоэластическое состояние. В процессе вулканизации происходят сложные химические изменения в молекулах каучука, в результате каучук из линейной или разветвленной структуры переходит в состояние трехмерной пространственной сетки (вулканизат).

Одним из эффективных способов модификации свойств полимерных материалов является их совмещение с твердыми тонкодисперсными наполнителями, те из них, которые способны улучшать механические свойства полимеров, определяются как активные или усиливающие.

Наиболее активным наполнителем оказалась поверхностноактивная газовая сажа, которая может быть получена сжиганием газа при недостатке кислорода. Сажа — высокодисперсный углеродный материал, образующийся при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов, которые содержатся в природном или промышленном газе и в жидких продуктах (маслах) нефтяного или каменноугольного происхождения. Промышленность производит сажу с различными свойствами, что позволяет выбирать для каждого резинового изделия наиболее пригодный тип. По способу производства сажи делят на три группы: канальные, печные и термические. Каждая группа включает несколько типов (марок) сажи.

Канальные (диффузионные) сажи получают при неполном сгорании природного газа или его смеси с маслом в горелочных камерах, снабженных щелевыми горелками. Внутри камер расположены охлаждающие поверхности (каналы), на которых сажа осаждается из диффузионного пламени.

Печные сажи получают при неполном сжигании масла, природного газа или их смеси в факеле, создаваемом специальным устройством в реакторах (печах). Сажа в виде аэрозоля выносится из реактора продуктами горения и охлаждается водой.

Термические сажи получают в специальных генераторах при термическом разложении природного газа или ацетилена без доступа воздуха. Усиливающее действие сажи на каучук определяется в основном следующими ее свойствами:

- 1) дисперсностью, которая характеризуется величиной частиц сажи, ее удельной поверхностью и так называемым удельным числом частиц;

- 2) шероховатостью;
- 3) структурностью;
- 4) удельной активностью (энергией поверхности).

С увеличением удельной поверхности сажи, а также ее удельной активности повышаются прочность при растяжении, сопротивление раздиру и износостойкость резин, уменьшается их эластичность и возрастает теплообразование при многократных деформациях. Кроме сажи существуют так же другие наполнители, жидкие, газообразные, сыпучие и др.

Основным усиливающим наполнителем каучуков общего назначения в настоящее время является технический углерод. При введении его в каучук повышается жесткость резины, энергия её разрушения, сопротивление разрыву и раздиру, сопротивление к истиранию и усталостная выносливость. Наибольшее усиливающее действие тех углерод проявляет в резинах на основе кристаллизующихся каучуков, которые без подобной модификации имели бы очень ограниченное применение

Ряд углеродных материалов, используемых в технике-графиты, угли, технический углерод, коксы и другие при близком химическом составе существенно различны по кристаллографическому строению, дисперсности, свойствам поверхности. По этим причинам разнообразны и их технические свойства.

Структура технического углерода слоистая кристаллическая решетка образованная параллельными слоями гексагональной сетки с атомами углерода в узлах, расположенными на расстоянии $2,45-2,58 \text{ \AA}$. Слои, состоящие один от другого на расстоянии $3,45-3,65 \text{ \AA}$, расположены последовательно.

Атомы углерода, находящиеся на краях плоскостей оснований кристаллических решеток (на базисных плоскостях), имеют свободные валентности. По этим валентностям к ним присоединяются атомы отдельных плоских решеток углерода и цепи атомов углерода, неориентированные в упорядоченную кристаллическую систему. Эти цепи («неорганизованный»

аморфный углерод) являются также продуктами разложения сырья. Они заполняют промежутки между кристаллитами, цементируя их в одно целое. Кроме того, к свободным валентностям атомов кристаллитов и неорганизованного углерода присоединяются атомы водорода и серы, содержащиеся в сырь, из которого получают сажу

Таким образом, в сажевой частице, кроме кристаллических образований, имеется аморфная часть и, следовательно, по степени упорядоченности строения сажевая частица занимает промежуточное положение между кристаллическим графитом и аморфным углеродом.

В сажевой частице кристаллиты стремятся располагаться концентрическими плоскостями параллельно поверхности. Однако часть кристаллитов выходит на поверхность под различными углами. Внутри частицы большинство кристаллитов расположено беспорядочно. В процессе саже образования к атомам углерода, имеющим свободные валентности, присоединяются атомы кислорода и остатки неразложившихся углеводородов и серы сырья. Кроме того, на поверхности частиц всегда имеются минеральные вещества, попадающие в сажу на различных стадиях её производства (таблица. 1).

Химический состав технического углерода (в масс %).

Таблица 1

углерод	водород	кислород	Сера	Зольность
89-99	0,3-0,5	0,1-10	0,1-1,1	До 0,5

Величина частиц сажи, а также удельная поверхность и степень структурности зависят от условий её образования. В процессе роста частиц происходит их столкновение в реакционной среде, в результате чего образуются прочные агрегаты, называемые первичными [2-4].

Исследования технического углерода с помощью электронных микроскопов с высокой разрешающей способностью принесли новое понимание его внутренней структуры. Полученные несколькими группами ученых, микрофотографии демонстрируют очень сложную внутреннюю структуру техуглерода, включающую псевдокристаллические образования и некоторую долю «неорганизованного» углерода. На основании этих исследований в настоящее время первичный агрегат рассматривается как единое целое и обозначается как «дисперсная единица», а элементарные частицы в ней как «узлы» структуры. Поверхностный слой дисперсной единицы имеет «параграфитовую» структуру. Размеры дисперсных единиц технического углерода лежат в пределах от нескольких десятков до сотен нм.

Наличие дисперсных единиц (первичных агрегатов), их размер и форма, а также прочность и компактность определяют свойство технического углерода, называемое «структурностью». В сухом состоянии или при отсутствии значительного сдвига дисперсные единицы фокусируются с образованием больших «вторичных» агрегатов, удерживаемых силами Ван-дер-Ваальса или единичными химическими связями

Общая теория износостойкости резин отсутствует, и поэтому многие исследователи на основании большого экспериментального материала пытались установить частные закономерности зависимости износостойкости от других механических свойств. Несмотря на ограниченность выведенных эмпирических закономерностей, они способствуют выяснению механизма износа резин и позволяют обоснованно разрабатывать принципы построения рецептур.

Роль морфологии дисперсных единиц в формировании структуры и свойств наполненной резины очень заметна. В работах многих исследователей уделяется большое внимание установлению корреляционных зависимостей между морфологическими характеристиками дисперсных единиц техуглерода и свойствами резин. Однако количественно описать морфологию технического углерода в том виде, в каком она существует

каучуке и определяет явление, называемое усилением, чрезвычайно трудно, так как конфигурации дисперсной единицы весьма **разнообразны** [5].

Износостойкость резин повышается с введением в каучук активного наполнителя, который до определенного количества (оптимума наполнения) повышает жесткость и прочность резины. Например, неактивные наполнители, повышая жесткость, слабо влияют на износ. Известно, что до оптимума наполнения коэффициент трения не зависит от количества наполнителя. Правда, при этом уменьшается разрывное удлинение, действующее в другую сторону, но оно не снимает влияния прочности и жесткости. Увеличение удельной поверхности сажи приводит к снижению износа. Несмотря на важность проблемы повышения износостойкости резин и большой интерес к ней со стороны многих исследователей, до настоящего времени не создана общая теория износа резин. Несмотря на недостаточную изученность связи износостойкости резин с другими механическими свойствами, имеющиеся теоретические представления позволяют сформулировать качественные положения, важные для практической разработки износостойких протекторных резин. Изучая зависимость износостойкости резин от дисперсности наполнителя, установил наличие оптимального размера частиц, при котором достигается максимальная износостойкость. К активным наполнителям, повышающим прочность и износостойкость резин, относятся технический углерод (канальный, газовый, антраценовый, печной, ламповый), оксиды цинка и магния, каолин. Сущность метода заключается в том, что износостойкость резин определяется при скольжении образцов, прижатых к истирающей поверхности диска, вращающегося с постоянной скоростью под действием постоянной нормальной силы. Условия вулканизации оказывают существенное влияние на прочностные свойства и износостойкость резин при гидроабразивном износе. Резины, вулканизованные в прессе, обладали в 1,5 - 4 раза большей износостойкостью, чем резины, вулканизованные в котле. Описывается влияние состава резиновых смесей и технологии их

переработки на износостойкость резин и изделий. Излагаются основные принципы конструирования износостойких изделий различного назначения. При разработке рецептур резиновых композиций принимали во внимание, что износостойкость резин возрастает при повышении активности (дисперсности) технического углерода, а также при введении фторопласта, угольной ткани. Зависимость свойств пулканнзатов (50 вес. ч. сажи на 100 вес. ч. маслонеполненного бутадиен-стирольного каучука от степени диспергирования сажи зависимость предела прочности при растяжении и износостойкости резины на основе маслонеполненного бутадиен-стирольного каучука от степени диспергирования сажи. Рассмотрим вначале некоторые литературные данные о влиянии молекулярных параметров каучуков на износостойкость резин. В случае гидро - или газоабразивного износа наблюдается обратная зависимость, износостойкости резин от содержания сажи - Это связано с отрицательным влиянием повышения твердости и гистерезиса при увеличении наполнения резин. Масло и саженополненные резины из каучука ЭПБ в автомобильных покрышках превосходят по износостойкости резины из каучука СКС. Значительно возросло применение активных печных саж из жидкого сырья, которые также повышают износостойкость резины. Зависимость относительно по прочностным и упругогистерезисным свойствам, морозостойкости, сцеплению с мокрой поверхностью и износостойкости резины на основе ДССК занимают промежуточное положение между резинами на основе ПБ и на основе БСК. Значительно возрастет в ближайшие годы применение активных печных саж из жидкого сырья, которые также повышают износостойкость резины.

Хорошо известно, что усиливающая активность технического углерода, в общем случае, является функцией его удельной поверхности, её химической природы и морфологии дисперсной единицы. Вследствие микропористой структуры поверхности углерода в настоящее время различают три рода удельной поверхности: общую (S_0), внешнюю (S_B) и

геометрическую (S_r) удельную поверхность. Общая удельная поверхность, определяемая по низкотемпературной адсорбции инертных газов (Ar_2 , N_2), включает поверхность микропор, доступных почти исключительно только небольшим молекулам. Для определения S_v последнее время широко используют метод адсорбции ПАВ (натрия 2-диэтилгексилсульфосукцинат или цетилтриметиламмоний бромид), мицеллы которого соизмеримы с мицеллами полимера. Геометрическую поверхность S_r определяют расчетным путём по данным электронно-микроскопического анализа. Удельная геометрическая поверхность непосредственно связана со степенью дисперсности сажи: чем меньше размер частиц сажи, тем больше удельная поверхность (средний диаметр частиц 9 мкм и удельная поверхность $250 \text{ м}^2/\text{г}$, у наименее дисперсной сажи диаметр частиц 320 мкм, а удельная поверхность $12 \text{ м}^2/\text{г}$). Чем больше S_r , тем выше её структурность и меньше кажущаяся плотность сажи и тем труднее она поддаётся обработке. Техуглерод с более развитой структурой имеет более высокую электропроводность, чем сажа, не имеющая сложных структур. Способность сажи адсорбировать масло повышается с увеличением структурности. На этом основан способ оценки структурности сажи, определяемой количеством (в см^3) минерального или льняного масла, адсорбированного 100 г испытуемой сажи. [6-7].

Свойства поверхности сажевых частиц, как уже указывалось, неодинаковы. Их определяют по показателю рН водной суспензии, характеризующему концентрацию водородных ионов в смеси сажи с водой.

При этом структура и химические свойства технического углерода зависят от способа его получения и от состава сырья.

В сложной микрогетерогенной системе, каковой является наполненная резина, усиливающее действие технического углерода определяется множеством факторов: химической природой и свойствами полимера и наполнителя, характером и интенсивностью их взаимодействия, условиями формирования наполненной системы, условиями вулканизации и другими

факторами. По этим причинам в настоящее время еще не существует достаточно полно разработанной теории, которая могла бы в полном объеме объяснить истинный механизм усиления.

Одной из наиболее характерных показателей усиление эластомеров техуглеродом является способность последнего образовывать в углеводородной среде цепочечные структуры, пронизывающие весь объем полимера. Образование таких структур обусловлено энергетической неоднородностью поверхности дисперсных единиц технического углерода, связанной с неравномерным распределением активных центров и различием в значениях их адсорбционных потенциалов. Усиливающее действие структур объясняется тем, что они являются матрицей, на которой ориентируются молекулы каучук. Чем больше развита цепочечная структура, тем в большей степени сказывается её ориентирующее действие на макромолекулы полимера.

Подробно вопросы структурообразования наполнителей в углеродной среде рассмотрены, основные выводы которых заключаются в следующем: в наполненных полимерах и модельных дисперсиях образуются структуры, состоящие из сетки частиц наполнителя и наведенной надмолекулярной сетки полимера. Эти структуры взаимно усиливаются. Свойства усиленной углерод-каучуковой структуры зависят как от физико-химических свойств технического углерода, так и от природы полимера. [8].

Цепочные углеродные структуры, состоящие из дисперсных единиц, случай, очевидно, идеально и реализуется только в дисперсиях технического углерода в низкомолекулярном углеводороде. Такие системы, можно рассматривать как модели наполненных резин, при этом изменения в структурообразовании модельных систем под действием различных факторов (концентрации и свойств наполнителя, природы полимера и др.) воспроизводятся в соответствующих изменениях физико-химических свойств реальных дисперсных единиц и их агломератов. Часть поверхности углерода в таких агломератах не может взаимодействовать с каучуком, а

следовательно, усиливающая эффективность наполнителя в значительной мере определяется степенью его смещения. На качество смещения влияют не только условия процесса смещения, но и природа и свойства технического углерода. Известно, что низкоструктурный техуглерод упаковывается в более прочные агломераты и трудно диспергируется в резиновой смеси. Высокоструктурные типы углерода технического образуют агломераты значительных размеров, не отличающиеся высокой прочностью, которые, разрушаясь при смешении, обеспечивают хорошее распределение в эластомере. Образование усиленных углерод-каучуковых структур не может иметь места без взаимодействия наполнителя с полимером, взаимодействия достаточного чтобы уменьшить конфигурационную энтропию полимера. При изучении природы взаимодействия в таких системах большинство исследователей считает, что как физическое, так и химическое взаимодействие полимера с поверхностью дисперсных единиц техуглерода играет важную роль в усилении. Однако вопрос о вкладе каждого механизма до сих пор остается спорным.

Известно, что при совмещении каучука с техническим углеродом, в результате экстракции растворителями можно идентифицировать углерод-каучуковый комплекс, названный «углерод каучуковым гелем»

Исследователей считает, что это явление вызвано, в основном химическим взаимодействием полимера с наполнителем. В первом случае образование «углерод каучуковым гелем» является следствием взаимодействия радикалов каучука, образующихся в результате деструкции, с радикалами или активными центрами поверхности углерода, а во-втором тепловой активацией химических реакций функциональных групп техуглерода и двойных связей эластомера В обзоре [9] указывается, что каучук может связываться с техуглеродом за счет алкилирования им ароматических колец на поверхности углерода и хемосорбции молекул каучука вследствие дегидрогенизации или присоединения свободных радикалов к поверхности технического углерода.

Отмечено, что взаимодействие каучуков с техуглеродом может осуществляться с образованием химических связей ионного типа в результате перехода протона от кислотных поверхностных групп техуглерода в ненасыщенные участки цепи полимера с образованием карбониевого иона, способного взаимодействовать с техуглеродом как катион или электрофильный агент. Близкий механизм образования химических связей полимера с дисперсным углеродом предложен в работе

В пользу образования химических связей между полимером и наполнителем свидетельствуют и некоторые другие исследования. С помощью метода ЭПР было показано, что при смешении техуглерода ПМ-100 с раствором СКМ количество парамагнитных центров в системе уменьшается в три раза. По мнению авторов, это может быть связано только с химическим взаимодействием полимера с наполнителем. Аналогичные явления изучены в системе бутадиенстирольный каучук-техуглерод. При взаимодействии модельного углеводорода 1-бутена с поверхностью дисперсного углерода происходит химическая адсорбция 1-бутена, рвется двойная связь, в результате чего образуются свободные радикалы, обладающие парамагнетизмом. [10]

Рассмотренные механизмы образования приводят к возникновению прочных химических связей полимера с наполнителем, но не исключают наличия физического взаимодействия.

Исследователи наблюдая в электронных микроскопах высушенный «углерод каучуковым гелем», обнаружили, что «связанный каучук» не присоединяется в какой-нибудь значительной степени к поверхности техуглерода. При деформации «углерод каучуковым гелем» связь между дисперсными единицами техуглерода и полимером разрушается. Было установлено, что большая часть «связанного каучука» находится в вогнутых и внутренних областях параграфитовых структур углерода, в то время как выпуклые части, в основном, свободны от полимера. Полученные этими исследованиями микрофотографии демонстрируют большую величину

дисперсных единиц высоко структурного техуглерода и большее количества связанного им каучука. Причем полимер, проникающий во внутренние пустоты дисперсной единицы, захватывается с большей эффективностью, чем молекулы полимера, находящиеся на наружной поверхности частиц [11].

Эти работы позволили автором прийти к следующему выводу: образование «углерод каучуковым гелем» происходит, в основном, в результате физической адсорбции, его величина и прочность зависит от удельной поверхности и структурности технического углерода. Этими же авторами, а также методом гель-громаграфии было показано, что на поверхности наполнителя адсорбируются преимущественно высокомолекулярные фракции полимера. Это позволило предположить, что макромолекула каучука адсорбируется одновременно на нескольких частицах углерода, образуя упорядоченную ориентированную сетку.

Образование «связанного каучука» на основании представлений о мультиконтактной адсорбции, согласно которым макромолекулы удерживаются на поверхности наполнителя несколькими сегментами цепи, число которых существенно меньше общего числа сегментов, составляющих цепь. Следовательно, несмотря на малую долю поверхности, покрытой адсорбированным полимером, общая адсорбция может быть значительной. Это приводит к ярко выраженному гистерезису адсорбции, обусловленному невозможностью разрыва всех контактов при десорбции макромолекул с поверхности наполнителя. Из-за гистерезисной природы физической адсорбции химическое взаимодействие не является необходимым для образования связанного каучука [12].

«Углерод каучуковым гелем» возможно существование двух структур: часть молекул, адсорбированных на углеродной частице, связана с ней одним концом или несколькими сегментами, а другая часть связана сразу с двумя или более частицами наполнителя.

Таким образом, существуют различные представления о механизме образования «углерод каучуковым гелем» или «связанного каучука». В

общем случае, по мнению авторов «связанного каучук» - результат многих явлений, таких как физическая адсорбция, различные формы хемосорбции, механический захват полимерных молекул и образование связей в результате механо-химических процессов. Предположения о комплексной природе взаимодействия полимера с наполнителем высказываются также в работах

Так как явление образования УКГ связано с влиянием различных факторов, становить однозначно его вклад в усиление невозможно. Ряд исследователей стоит на точке зрения, что существует взаимосвязь между «связанным каучуком» и усилением, что «связанный каучук» не влияет на усиление и может являться лишь мерой оценки некоторой активности технического углерода. [13]

Однако, наиболее вероятно, что взаимодействие полимера с наполнителем вызывает изменение структуры наполненной резины и в значительной степени определяет явления называемое усилением.

Таким образом, каучук после его смещения с техглеродом, т.е. до вулканизации находится по крайней мере в трёх состояниях, обозначаемых «фазами». Это «мягкая», «жесткая», «окклюдирующая» фазы, определяемые степенью воздействия на каучук силового поля углеродной сетки.

В мягкой фазе каучук испытывает относительно побольше воздействия углерода и по своей структуре более близок к структуре ненаполненного каучука. В жесткой фазе каучук различным образом (адсорбционно, химический) связан с углеродом. Адсорбция полимера на техническом углероде приводит к изменению структуры каучука, особенно слоев, непосредственно прилегающих к поверхности техуглерода; здесь создается повышенная степень ориентации полимерных цепей, в результате, который изменяется их форма в граничном слое и подвижность. Методом ЯМР было подтверждено уменьшение сегментальной подвижности макромолекул после введения технического углерода и установлено, что взаимодействие каучука с наполнителем происходит ещё до вулканизации и зависит от адсорбционной активности поверхности наполнителя.

Резкой границы между упрочненной и неупрочненной частями полимера, очевидно, нет, переход между ними непрерывный .

Окклюдированный (запертый в разветвленной углеродной структуре) каучук связан с техническим углеродом особенно прочно, так как число взаимодействий одной молекулы каучука с углеродом в окклюдированной части больше, чем в жесткой фазе .

Вулканизация обуславливает дополнительные изменения в структуре резины. Образование вулканизационной сетки имеет место во всех надмолекулярных структурах каучука, однако вид и концентрации поперечных связей, очевидно, также неоднородны вблизи и в отдалении от частиц наполнителя.

Вклад вулканизации в образование углерод-полимерной структуры, определяющей механические свойства наполненной резины, еще окончательно не установлен

В силу многофазного строения наполненной резин прочностные и деформационные свойства отличаются значительно более сложными зависимостями, чем свойства ненаполненных резин.

В последнее время находят много тождественных черт между структурой и свойствами усиленной резины и некоторыми металлическими сплавами и огнеупорами. Главная черта тождества - микрогетерогенность системы. В случае наполненных резин гетерогенность определяется как наличием дисперсной фазы наполнителя в полимерной матрице, так и различием в структуре каучука в поверхностных слоях и в объеме, а также существованием границ между различными надмолекулярными структурами. Согласно этим представлениям при деформации наполненной резины растущая трещина (надрыв, дефект) должна пройти мимо или пересечь на своем пути большое число различных областей (доменов), отличающихся размером, формой и механическими свойствами. Наличие таких доменов уменьшает площадь, где может развиваться трещина; они удлиняют путь трещины и затуляют ее посредством развития полей трехосного

растяжения, неспособных к росту, и существенно увеличивают диссипацию энергии на единицу деформации

Таким образом, наличие гетерогенности не только не ослабляет прочность системы, но и может быть причиной упрочнения материала.

Указывается, что в системах со слабой связью полимер-наполнитель разрушение при разломах замороженных образцов всегда происходит по межфазной границе полимер-наполнитель. В случае высокоактивных типов технического углерода, при наличии прямой связи между полимером и наполнителем, разрушение происходит не по межфазной границе, а в объёме полимера. Причину усиливающего действия наполнителей усматривают в значительной по величине и скорости релаксации напряжения трещины, причем более высокий механический гистерезис резин, усиленных наполнителем, приводит к более медленной релаксации напряжения. Причинами повышенного гистерезиса являются: энергия, выделяющаяся при разрыве физических связей между частицами наполнителя и каучуком, повышенная жесткость полимерных цепей у поверхности наполнителя. Легко видеть, что это точка зрения не противоречит представлениям об образовании «усиленных структур» и гетерогенности системы[14].

Исследователи показали, что при введении технического углерода в полимер происходит смещение и расширение временной зависимости энергии и гистерезиса при разрыве вследствие увеличения времени релаксации, что по их мнению, является следствием более высокой жесткости полимерного слоя, связанного с техническим углеродом.

В работах на основании исследования релаксационных явлений в полимерах было установлено, что при релаксации напряжения в резине, содержащей технический углерод, имеет место следующие процессы: α – процесс, связанный с подвижностью свободных сегментов, неупорядоченной части эластомера; π – процессы, обусловленные образованием и разрушением различных участков и микроблоков в каучуковой среде; α' – процесс, определяющийся подвижностью цепей, адсорбированных на

поверхности техуглерода; ϕ – процесс, вызванный перестройкой углерод-каучуковых структур и δ -процесс, связанный с разрушением и перестройкой поперечных связей, наблюдаемый в условиях эксплуатации при длительном времени.

Таким образом, в наполненной резине имеют место релаксационные процессы, связанные как с надмолекулярной организацией полимера, так и с молекулярной подвижностью в адсорбированных слоях полимера на наполнителе, а также с подвижностью самих коллоидных частиц наполнителя. При этом α и ϕ -процессы в наполненном эластомере не обнаруживаются. Каждый переход характеризуется определенным значением энергии активации и времени релаксации.

Концентрация техуглерода, его структурность и активность оказывают существенное влияние на подвижность макромолекул каучука и релаксационные свойства резин. Так, в частности, в резинах на основе СКИ-3 с увеличением структурности техуглерода (ПМ-95Н, ПМО-95Н, ПМ-100) энергия активации μ_i и τ_i процессов возрастает. Это объяснено образованием более развитой структуры сетки наполнителя, которая оказывает большее ориентирующее действие на макромолекулы каучука, что приводит к большему ограничению сегментальной подвижности в адсорбционных слоях эластомера. [15-16]

На вязкоупругие свойства наполненных резин оказывает влияние и окклюдированный, в разветвленной углеродной структуре каучук, который, не участвует или мало участвует в деформационном процессе. С увеличением структурности техуглерода доля окклюдированного каучука возрастает вследствие чего молекулярные цепи «жесткой» и особенно «мягкой» фаз полимера испытывают большие напряжения. Другими словами, за счет окклюдированной части полимера возрастает «эффективная» концентрация наполнителя, увеличивающая гидродинамический фактор в свою очередь, приводящий к увеличению жесткости каучуковой матрицы в наполненном полимере. Это обуславливает

увеличение степени ориентации цепей и повышения сопротивлению деформации.

Изменение характера релаксационных процессов в полимере и увеличение числа релаксирующих элементов, обусловленных введением наполнителя, согласуется с представлением о том, что в наполненной резине полимер находится в виде структур: неизменной и упрочненной. Образование таких структур и их свойства в значительной мере определяются способностью наполнителя к структурообразованию в полимере и природой взаимодействия полимер и наполнителя [17].

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что среди существующих взглядов больше всего отвечает современному уровню знаний представление об усилении, как результате изменения структуры полимера под действием силового поля пространственной сетки активного наполнителя-обратимая и необратимая адсорбция, «дальнодействие».

Представляется, что исследование полимерных систем, содержащих различные по природе и свойствам дисперсные углеродные наполнители, может позволить получить дополнительные сведения о характере взаимодействия дисперсных единиц наполнителя друг с другом и с полимером, а следовательно, и о механизме усиливающего действия.

На технологические и эксплуатационные свойства резиновых смесей и вулканизатов значительное влияние оказывают молекулярная масса (M), молекулярно-массовое распределение (ММР) каучуков, а также тип и дозировка применяемых наполнителей.

Распределение вулканизирующих агентов в резиновой смеси, и характер процессов сшивания изменяются в присутствии нерастворимых компонентов (основную долю которых составляют наполнители). Активность наполнителей при применении их с некристаллизующимися каучуками оказывается значительно выше, чем при применении с кристаллизующимися каучуками. Вследствие этого возникает необходимость анализа совместного влияния наполнителя и вулканизирующего агента на процесс кристаллизации

Выявлено, что большее ускоряющее влияние наполнителя на процесс кристаллизации вулканизатов с преимущественным содержанием полисульфидных связей. Это объясняют частичной адсорбцией серы наполнителем и большей скоростью кристаллизации каучуковой матрицы, удаленной от поверхности наполнителя. Процесс кристаллизации каучуков общего назначения не имеет определенных температур кристаллизации, они кристаллизуются в некотором интервале температур. Однако с этих позиций нельзя объяснить эффект замедления кристаллизации в присутствии малых добавок наполнителя. В связи с этим было исследовано влияние дозировки модифицированного бентонита (МБ) 100 на кинетику кристаллизации вулканизатов на основе каучуков (СКИ-3, СКД, СКБ). Содержание наполнителя изменяли от 20 до 60 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. Кроме каучука и наполнителя, образцы содержали по 2 масс. ч. оксида цинка и стеариновой кислоты, а также 3 масс. ч. тетраметилтиурамдисульфида и 2 масс. ч. серы и 1 масс. ч. сульфенамида. Образцы приготавливали смешением на вальцах с последующей вулканизацией при 143°С в течение 30 мин.

Исследование проводили методом восстанавливаемости, т. е. при напряженном состоянии образцов. Время достижения теплового равновесия в образцах, помещенных в этанол, составляло 5 мин. Об изменении скорости кристаллизации судили по индукционному периоду τ_0 и полупериоду кристаллизации $\tau_{1/2}$. Величину τ_0 оценивали косвенно по K_0 начальному значению K , определяемому для каждой степени деформации через 10 мин после изотермической выдержки при заданной температуре кристаллизации. Показатель $\tau_{1/2}$ характеризует время, за которое процесс кристаллизации протекает наполовину, при этом $K = 0,5 K_0$.

Влияние типа наполнителя и химических модификаторов на упруговязкие свойства резиновых смесей.

Одним из перспективных путей создания резин с заданным комплексом свойств является их химическая модификация на стадии смешения. В процессе химической модификации реакционноспособные

соединения (модификаторы) взаимодействуют с эластомером, в результате чего в макромолекулах образуется 0,1—0,3 % (мол.) функциональных групп последующим формированием валентных, межмолекулярных и адсорбционных связей.[18]

От соотношения связей различной прочности зависит интенсивность взаимодействия эластомер-эластомер, эластомер-наполнитель.

Химически активные группы полимера неизбежно влияют на кинетику его вулканизации и структуру образующихся пространственных связей. Поскольку разница в температурах вулканизации и смешения невелика, определенная модификация происходит и при смешении: ухудшаются пластозластические, и изменяются упруговязкие свойства

В качестве объектов исследования были использованы резиновые смеси на основе СКМС-30АРК и комбинации СКМС-30АРК+ СКН-18, наполненные техническим углеродом различной дисперсности (ПМ-50, ПМ-100 и ДГ-100) и с разной химической природой поверхности. Смеси приготавливали в лабораторном резиносмесителе емкостью 2,5 л при частоте вращения роторов 60 об/мин в три стадии. Модификаторов вводили 2 масс. ч. Вязкость измеряли на вискозиметре типа Муни при 130 °С.

При введении в резиновую смесь наполнителя, а с повышением дисперсности увеличивается. Возрастание вязкости при данном содержании наполнителя по сравнению с рассчитанной по уравнению Гука объясняется большими размерами эффективных дисперсных частиц, чем частиц наполнителя или их первичных агрегатов, вследствие наличия в частицах наполнителя прочно связанного слоя эластомера. В результате объемная доля дисперсных эффективных частиц оказывается больше объемной доли наполнителя на долю связанного эластомера. Чем активнее наполнитель, тем большая часть исходного эластомера переходит в жесткую (связанную) фазу и сильнее изменяется набор связей на границе раздела фаз. С усилением взаимодействия повышается. В соответствии с этим раньше достигается

критическое содержание наполнителя, при котором вязкость смеси резко возрастает.

При сравнении влияния степени наполнения техническим углеродом с разной химической природой поверхности обнаружено, что для смесей с ДГ-100 $a=6,5$ и выше, чем для смесей с ПМ-100. При введении ДГ-100 образуются более прочные адсорбционные связи вплоть до хемосорбционных за счет наличия на поверхности большого числа кислородсодержащих групп. Эти группы, возникая в процессе окисления, еще более увеличивают неоднородность поверхностного слоя.

Наиболее вероятно, что наблюдавшееся ранее снижение прочностных показателей резин при введении в смесь бентонита с удельной адсорбционной поверхностью, превышающей $28 \text{ м}^2/\text{г}$, вызвано во-первых все возрастающая в процессе диспергирования степень окисления поверхности бентонита, препятствует его адсорбционному взаимодействию с эластомером, а во-вторых подобно окисленным типам наполнителей снижает структурирующую активность вулканизирующей группы, что подтверждается результатами определения влияния количества связанного с поверхностью наполнителя кислорода на содержание связанной серы и концентрацию поперечных связей рассчитанному по степени их равновесного набухания в м-ксилоле в резинах из СКС-30АРКМ-15.

Исследования показывают, что концентрация наполнителей, соответствующая началу возрастания прочности дисперсии, является оптимальной для образования упрочненной коагуляционной структуры. Свойства модельных дисперсий наполнителей хорошо коррелируются с их усиливающим действием в резинах на основе БСК и СКИ-3. Если прочность композитов из БСК с бентонитом не превышает прочности резин с БС-40, то при введении в каучук СКИ-3 до 40 мас.ч. вулканизаты по прочности при растяжении практически равноценные резинам с тем же количеством бентонита. При этом резины на основе СКИ-3 с бентонитом имеют в 1,0-1,2 раза меньше значения напряжения при 200 % удлинения,

чем стандартные резины, наполненные бентонитом, и отличаются пониженным теплообразованием при многократном сжатии и лучшими усталостными свойствами.

Наиболее вероятно, что такое поведение бентонита в резине из СКИ-3 можно объяснить способностью изопренового каучука к кристаллизации при растяжении. Применяемый наполнитель, образуя довольно слабую коагуляционную структуру при относительно небольших степенях наполнения и обладая низким коэффициентом трения, в меньшей мере, чем стандартный наполнитель, затрудняет сегментальную подвижность макромолекул каучука и, следовательно, меньше влияет на развитие кристаллизационных процессов в резине при растяжении. В условиях многократных деформаций высокая теплопроводность и низкий коэффициент трения бентонита способствуют меньшей генерации тепла в вулканизатах и его отводу, что обеспечивает улучшение усталостных свойств наполненных резин.

По мере увеличения концентрации наполнителя его структурная сетка упрочняется и возрастает ее воздействие на эластомер, при применении бентонита в качестве наполнителя в количестве свыше 50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука он становится близок по усиливающему эффекту к минеральным наполнителям.

Полученные данные указывают на возможность применения бентонита полученной резины из каучуков общего назначения, в том числе резинотехнического назначения, с новым техническим ценным комплексом свойств.

1.2. Влияние минеральных наполнителей на структуру и свойства композиционных эластомерных материалов

Введением различных наполнителей можно изменять свойства резин в широких пределах. Но, основным назначением наполнителей является изменение свойств полимерной композиции и качественных показателей в

нужном направлении. Достижение этой цели, прежде всего, связано с характером совмещения полимерной части и наполнителя, а также с характером их взаимодействия.

Установлено, что ограничение подвижности цепей полимера в результате взаимодействия его с наполнителем тем заметнее, чем более развита поверхность последнего. На усиливающую способность наполнителя оказывают существенное влияние такие его свойства как дисперсность, агломерация и химическая природа поверхности. С увеличением дисперсности наполнителя и смачиваемости между его поверхностью и цепями, возрастает общее предельное влияние наполнителя на усиление полимерной системы. Тип наполнителя и содержание его в композиционных полимерных материалах выбирают с учетом общего влияния наполнителя на физические свойства полимера.

По влиянию на прочность вулканизатов наполнители подразделяются на усилители – увеличивающие прочность и износостойкость вулканизатов, инертные наполнители – не увеличивающие прочности, и наполнители – не повышающие прочности, но увеличивающие модуль жесткости вулканизатов.

Введение инертных наполнителей способствует улучшению технологических свойств резиновых смесей, и придает вулканизатам некоторые специфические свойства, например химическую стойкость к агрессивным средам.

Наибольшими усиливающими свойствами обладают наполнители с частицами коллоидных размеров (100 – 10 мкм). Влияние формы частиц наполнителя на свойства резин, особенно на сопротивление раздиру, значительно; на механическую прочность резин форма частиц (в пределах величины коллоидных частиц) не влияет.

Для усиления каучука могут применяться наполнители с размером частиц от 5 до 1000 нм, причем наибольшими усиливающими свойствами обладают наполнители с размером частиц от 10 до 50 нм. С уменьшением

размеров частиц наполнителя (с увеличением их удельной поверхности) увеличивается возможная поверхность его контакта с эластомером и, соответственно, возможность взаимодействия на границе контакта. При размерах частиц наполнителя меньше 25-30 нм происходит их агломерация, что вызывает существенные затруднения в получении однородных дисперсных систем. Оптимальное содержание наполнителя, как правило, уменьшается с уменьшением размера его частиц.[19]

Взаимодействие эластомера с наполнителем определяется природой наполнителя или характером его поверхности. Чем больше полярность самого наполнителя или его поверхности, тем меньше он взаимодействует с неполярными эластомерами, и наоборот. Свойства поверхности наполнителя можно изменять адсорбцией поверхностно-активных веществ или прививкой на поверхность определенных функциональных групп. .

По представлениям А.П. Александрова и Ю.С. Лазуркина механизм усиления эластомеров активными наполнителями заключается главным образом в том, что частицы наполнителя способствуют выравниванию напряжений в эластомере.пространственная макромолекулярная сетка эластомера эластомера построена нерегулярно, и поэтому при деформации в некоторых местах ее возникают значительные перенапряжения, приводящие к разрыву макромолекул, большая же часть сетки при этом либо вовсе не напряжена, либо напряжена очень слабо.

Существует несколько теорией усиления каучука, в которых эффект усиления объясняется действием тех или иных факторов.

Так, согласно Виганду, при оптимальном наполнении резиновых смесей каучук образует в смеси не непрерывную, а дискретную фазу, состоящую из отдельных структурных единиц, больших, чем частицы усиливающего наполнителя(технического углерода.). наполнитель окружает каждую макромолекулу каучука, образуя комплексы каучук – наполнитель, связанные между собой поверхностными силами притяжения. Образование таких структур возможно, когда размер макромолекул значительно больше

размера частиц, усиливающего наполнителя. Дополнительное введение наполнителя заполняет пустоты между комплексами каучук – наполнитель. Этот добавленный наполнитель действует расклинивающим образом, раздвигая комплексы и уменьшая эффект усиления.

В представлениях, развитых Б.А. Догадкиным, большое значение придается непрерывной структуре наполнителя, образующейся в каучуке. В смесях каучука с техническим углеродом могут существовать структуры двух типов: частицы технического углерода или их агрегаты, беспорядочно распределенные в массе каучука и изолированные друг от друга более или менее толстыми (в зависимости от степени наполнения) прослойками каучука; частицы активных наполнителей, которые соединяясь, образуют сетку, пронизывающую всю массу каучука в различных направлениях, то есть непрерывную структуру.

Введение наполнителя замедляет кристаллизацию при малых и ускоряет ее при больших дозировках. Во всех случаях наполнители оказывают большее влияние на процесс кристаллизации исследуемых вулканизатов, что обусловлено различным соотношением их удельных поверхностей. Однако характер влияния наполнителей на кристаллизацию образцов первого и второго типа различен. При введении наполнителя в образцы первого типа K_0 остается практически постоянной величиной, не зависящей от дозировки и типа наполнителя, а $\tau_{1/2}$ соответственно скорость кристаллизации изменяются. При введении наполнителя в образцы второго типа K_0 резко уменьшается и тем в большей степени, чем больше дозировка, т. е. процесс кристаллизации ускоряется в основном на начальной его стадии

Полученные результаты можно объяснить с учетом изменений, происходящих в каучуковой матрице в присутствии наполнителя. Между наполнителем и эластомером возникают связи трех типов: физические адсорбционные и хемосорбционные, образовавшиеся в процессе приготовления резиновой смеси и в процессе вулканизации.

Хемосорбционные связи определяют количество связанного с наполнителем каучука и углеродкаучукового геля в образцах. Известно, что, при увеличении содержания серы, химически связанной с поверхностью наполнителя, возрастает доля каучука, связанного с наполнителем.

При серной вулканизации в присутствии наполнителя происходит миграция серы и главным образом сульфенамида к твердой поверхности и их адсорбция и хемосорбция на поверхности наполнителя. Количество адсорбированного вещества пропорционально его содержанию в смеси и скорости миграции. Различие в скорости миграции серы и ускорителя к поверхности наполнителя приводит к увеличению сульфидности вулканизационных связей в матрице каучука, удаленной от поверхности наполнителя.

Таким образом, в присутствии МБ одновременно протекает несколько процессов: миграция вулканизирующих агентов к твердой поверхности и соответственно уменьшение их содержания в каучуковой матрице, удаленной от твердой поверхности (при этом следует учитывать различную скорость миграции каждого ингредиента); возрастание количества связанного каучука. Интенсивность этих процессов, протекающих в основном на стадии вулканизации, будет определяться типом и дозировкой используемого вулканизирующего агента.

Каждый из рассмотренных процессов различным образом влияет на кристаллизацию эластомеров. Так, вследствие увеличения доли связанного каучука в серных вулканизатах наблюдается более резкое повышение скорости их кристаллизации. [20]

Уменьшение содержания вулканизирующего агента в каучуковой матрице дополнительно повышает скорость ее кристаллизации. Возрастание сульфидности вулканизационных связей вследствие большей скорости миграции ускорителя к твердой поверхности резко замедляет процесс кристаллизации и этот эффект проявляется в основном при малых дозировках наполнителя. Полученные данные необходимо учитывать как при

создании рецептур резин на основе кристаллизирующихся каучуков для работы при низких температурах, так и при выборе режимов эксплуатации, поскольку процесс кристаллизации оказывает влияние на общий комплекс свойств эластомерных материалов.

ГЛАВА II. ВЫБОР ОБЪЕКТА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение технологических, физико-механических и динамических свойств наполненных эластомерных композиций проводили в модельных смесях на основе:

- синтетического цис-полиизопренового каучука (СКИ-3);
- полихлоропренового каучука наирит КР-50;
- синтетического поли (бутадиен нитрильного) каучука (СКН-18 и СКН-18М);
- синтетического поли (бутадиен-метилстирольного) каучука (СКМС-ЗОРП и СКМС-ЗОАРКМ-15).

Все применяемые при изготовлении резиновых смесей ингредиенты удовлетворяли требованиям соответствующих стандартов.

В состав композиционных полимерных материалов вводили различные виды волокнистых материалов. Однако, для усиления полимеров наиболее пригодны волокна, обладающие высокими механическими свойствами, устойчивостью к многократным деформациям, малыми остаточными деформациями, эластичностью. Каждая область применения волокнистых наполнителей требует наличие не только наиболее важного для каждого случая свойства, но и соответствие определенному комплексу требований. Волокно, применяемое для усиления, можно разделить на три группы: природные, химические и минеральные. Природные и химические волокна повышают монолитность материала, его устойчивость к истиранию, действию химически агрессивных сред; минеральные – придают композициям высокую прочность и жесткость.

Волластонит является природным соединением силиката кальция (CaSiO_3), месторождение которого редко встречается в чистом виде. Он является единственным минералом с совершенной игольчатой формой кристаллов.

Характеристические показатели волластонита Койташского месторождения до и после прокаливания приведены в табл.1. исследуемые наполнители незначительно отличаются друг от друга. Частицы волластонита имеют игольчатую структуру, при этом средне арифметическое значение коэффициента анизотропии составляет для волластонитовой руды 2,3-2,7, концентрата 5,4-5,77, а после прокаливания становится 4,4-4,8. Волластонитовая руда после обогащения приобретает выраженную кристаллическую структуру и становится более анизотропной [21].

Смеси изготавливались в лабораторном резиносмесителе, а также на вальцах размер 160x300мм, фрикция 1:1, 27. Режим смешения в каждом конкретном случае отрабатывался с учетом типа полимера и наполнителя.

Химический и фракционный состав волластонита Койташского месторождения до и после прокаливания при 1273 К

Таблица 2

Наименование показателей	Содержание, %		
	Волластовая руда	Волластонитовый концентрат	
		Исходного	Прокаленного
SiO_2	38,79	51,51	53,21
CaO	42,11	40,63	41,50
Fe_2O_3	3,76	1,245	0,13
Al_2O_3	2,21	3,11	3,12
K_2O	1,63	0,32	0,33
Na_2O	0,58	0,42	0,43

MgO	0,20	0,40	0,41
TiO ₂	0,17	0,08	0,09
П.П.П.	10,54	2,28	0,78
Фракционный состав, мм.:			
d>0,25	3,41	0,67	0,12
d>0,05	30,90	49,60	42,68
d>0,01	34,60	44,25	40,71
d>0,005	16,11	2,88	9,89
d>0,001	14,98	2,60	6,60
Коэф.анизотропии частиц	2,3-2,7	5,4-6,7	4,4-4,8
Плотность, кг/м ³	2700	2900	2900

2.1. Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей

Изучение кинетики процессов вулканизации резиновых смесей проводили согласно методике /95-96/ 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 - 143°C

2.2. Определение структурных параметров сетки вулканизатов

Структурные характеристики вулканизатов исследовали методом набухания, экстрагированием на аппарате Сокслета. Из резиновой пластины вырезают 4 образца и взвешивают первоначальную массу T_0 . затем образцы, завёрнутые в фильтровальную бумагу помещают в аппарат Сокслета с условными нумерациями для экстрагирования ацетоном в течение 18 часов. После экстрагирования образцы извлекают из экстрактора, помещают на

фильтровальную бумагу, сушат в термостате при 60°C в течение 2 часов и после 30 минут выдержки при комнатной температуре взвешивают. Затем аналогичным образом проводят экстрагирование образцов бензолом в течение 16 часов. По окончании экстрагирования образцы извлекают, помещают в бокс с 50 см³ бензола и оставляют в темноте 2 часа. После этого образцы по одному извлекают пинцетом из бьюкса, осторожно промокают и помещают в заранее взвешенный бьюкс. Бьюкс с образцами взвешивают и находят массу набухшего образца m_n . Бьюксы с образцами оставляют в вытяжном шкафу на 8-10 часов, затем сушат при 60°C в течение 2 часов и взвешивают через 30 минут m_b .

Количество ацетонового экстракта $A_э$ в % находят по формуле:

$$A_э = (m_0 - m_a / m_0) \cdot 100$$

Количество бензольного экстракта (в %) соответствует содержанию золь-фракции S .

$$S = (m_a - m_b / m_a) \cdot 100$$

Величину S находят, как среднее арифметическое значение из четырех измерений. Затем определяют равновесную степень набухания по формуле:

$$d = m_n - m_a / m_n$$

Параллельно определяют в исследуемых вулканизатах содержание связанной серы. Для этого образцы после ацетоновой и бензольной экстракции сжигают по методу Шонигера .

Навеску измельченной резины (30-60 мг) переносят в бензельную фильтровальную бумагу, аккуратно заворачивают и помещают внутрь платиновой сетки. Через содержащийся в колбе поглотительный раствор (10 мл 6%-ной H₂O₂) в течение 1-2 минут пропускают кислород. После сожжения вещества колбу оставляют на 20-30 минут для поглощения продуктов сожжения.

Затем колбу открывают, тщательно смывают пробку и сетку водой из промывали и ставят на плитку. Раствор упаривают до объема примерно 10 мл, охлаждают, добавляют 1 мл 0,2 Н раствора HCl, 15 мл спирта, две капли индикатора 0,2 %-ного раствора нитрокромазо и титруют 0,02 н Ba(NO₃)₂ до перехода фиолетовой окраски раствора в исчезающую голубую. После упаривания раствора до 10 мл определение заканчивают описанным выше способом.

Содержание серы в процентах вычисляют по формуле:

$$S = (0,0003206(V-V_1)/G) \cdot 100$$

Где: K - поправка к титру 0,02 н раствора нитрата бария

V - объем 0,02 н раствора нитрата бария, израсходованного на титрование, мл;

V! - объем 0,02 н раствора нитрата бария, израсходованного на холостую пробу,

мл; G - навеска вулканизатов до экстракции, мг;

0,0003206 – количество серы, соответствующее 1 мл 0,02 н раствора Ba(NO₃)₂[22];

2.3. Определение степени диспергирования наполнителей в резиновых смесях

Степень диспергирования наполнителей определяли по методу 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.

Микрофотография-стандарты выбирают как наиболее типичные из большого числа снимков образцов резиновых смесей с определенными характеристиками диспергирования техуглеродов и размещают в таблице по горизонтали в убывающем порядке по степени диспергирования S и по вертикали – в возрастающем порядке по значению диаметра агломератов техуглерода D .

2.4. Определение технологических свойств резиновых смесей в процессе пластификации

Изучение технологического процесса изготовления резиновых смесей производилось в смесительной приставке роторного типа пластикордере «Бранбендер».

Как известно, при обработке эластомера в пластикордере «Бранбендер», образец подвергается деформации, при этом изменяется крутящий момент ($M_{кр}$) как функция скорости сдвига и температуры.

Данный метод позволяет, проводить процесс смешения при скоростях сдвига от 1 до 250 C^{-1} , т.е. при тех же скоростях сдвига, которые обычно имеет место при переработке каучука в производственном оборудовании (примерно от 1 C^{-1} до $10^2+10^3 C^{-1}$) и при температурах до 125 $^{\circ}C$.

Исследования проводились на модельных смесях при следующих условиях: скорость вращения роторов (пэ)-30 об/мин, температура камеры термостата 90 $^{\circ}C$, объем заполнения камеры $7 \cdot 10^{-5} м^3$.

Исходя из кинетических кривых, полученных на пластикордере «Бранбендер», отражающих изменение крутящего момента на роторах во времени, определяли показатель обрабатываемости (λ отн.ед), характеризующий ширину полосы на пластограмме, рассчитываемый как отношение разности амплитуды колебаний наибольшего (M_6) и наименьшего (M_T) крутящего момента к его среднему значению (M_{cp}) и определенной точке на оси вращения времени.

Пластифицируемость – отношение значения наибольшего момента к наименьшему.

$$\lambda = 2 (M_6 - M_m) / M_6 - M_m$$

Пластифицируемость – отношение значения наибольшего момента к наименьшему.

$$M_6 / M_m$$

Относительное возрастание максимального крутящего момента при введении ускорителя, $M_{отн}$, %.

$$M_{отн} = M_{макс} - M_{кр}^3 / M_{кр} \cdot 100$$

Где $M_{макс}$ - максимальный крутящийся момент после введения ускорителя, $M_{кр}$ - значения крутящего момента после 3-х минутной пластикации каучука.

Условная скорость пластификации после 16 минутного смешения каучука и ускорителя, $V_{пл}$, Нм/с

$$V_{пл} = M_{макс} - M_{cp} / \tau \cdot 60$$

Где M_{cp} - среднее значение амплитуды колебания на 15 минуте,

τ – соответствующие времени определения $V_{пл}$.

$T_{макс}$ – соответствует максимальному значению температуры камеры.

Воспроизводимость полученных данных проверялась по результатам не менее 3-х экспериментов, проведенных в одних и тех же условиях.

2.5. Определение пластичности резиновых смесей

Одним из наиболее распространенных методов определения пластичности резиновых смесей является пластометрия, 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 $16 \pm 0,5$ мм 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 :

$$\mathbf{S = h_0 - h_1 / h_0 + h_2}$$

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

$$\mathbf{R = h_0 - h_2 / h_0 - h_1}$$

Пластичность P определяется как условная величина:

$$\mathbf{P = SR = h_0 - h_2 / h_0 + h_1}$$

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 ($P = 0,5$).

2.6. Определение жесткости и эластического восстановления по Дефо

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 течение 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.

Зависимость жесткости - а; эластического восстановления - б по Дефо резиновых смесей от содержания наполнителя (У) [23].

2.7. Вулканизация резиновых смесей и определение физико-механических показателей резин

Вулканизация является заключительной стадией при производстве эластомерных композиций. В процессе вулканизации уменьшается пластичность резиновой смеси и постепенно увеличивается эластичность вулканизата, улучшаются его физико-механические показатели, возрастают прочность при растяжении, относительное удлинение, снижается способность вулканизатов набухать в органических растворителях и т.д. Для определения физико-механических показателей резин применяются следующие методы.

2.8. Определение плотности резины на весах Жоли

Порядок выполнения работы. От вулканизированной пластины отрезают три небольших образца произвольной формы и нумеруют их. Пропудренные

образцы очищают от пудры щеткой или тряпкой. В химический стакан наливают дистиллированную воду или спирт. Выбор среды зависит от того, выше или ниже единицы предполагаемая плотность образцов.

Объем жидкости в химическом стакане должен быть достаточным для полного погружения нижней чашки весов во время испытания. Весы устанавливают так, чтобы кронштейн находился на высоте обеспечивающей достаточное расстояние нижней чашки от дна стакана при нагружении верхней чашки и свободное движение стержня, при котором он, перемещаясь в цилиндре, не будет касаться стенок.

В стеклянный стакан наливают дистиллированную воду или спирт с температурой $20 \pm 1^\circ\text{C}$ до такого уровня, чтобы в процессе всего испытания чашка весов всегда находилась в воде (или спирте) Перед началом испытания проверяют равномерность растяжения по длине спиральной пружины, заменяя ее новой в случае обнаружения неравномерности ее растяжения.

Обработка результатов. Производят отсчет показания весов при взвешивании образца в воде или спирте при помощи конуса с точностью до 0,1 деления.

Плотность вычисляют с точностью до 0,01 по формуле:

$$\rho = (G - G_2 / G - G_1) \times \rho_0$$

где G- отсчет по шкале весов Жоли при взвешивании испытываемого образца в воздухе;

G_1 - отсчет по шкале весов Жоли при взвешивании образца в воде или в спирте;

G_2 - отсчет по шкале весов Жоли при приведении их к нулевой точке;

ρ_0 - плотность воды или спирта, кг/м^3 .

Экспрессный метод определения плотности резины.

Для проведения экспрессных исследований должен быть изготовлен ряд растворов с плотностью от 0,9 до 1,0 (водно-спиртовые растворы) и от 1,02 и выше (водные растворы хлористого цинка), отличающиеся между собой по

плотности на 0,02; при определении каждого раствора с плотностью 1,00 применяется дистиллированная вода. В качестве исходного вещества для приготовления растворов с плотностью выше единицы применяется цинк хлористый безводный. Приготовленные растворы заливаются в стеклянные сосуды с шириной горла 65-80 мм.

Определение плотности резины производится путем внесения лабораторными щипцами образца в тот раствор, плотность которого приближенно подходит для данной резиновой смеси.

Если при погружении в раствор образец тонет, то он переносится в следующий по восходящей величине плотности раствора. Если образец поднимается на поверхность, он переносится по нисходящей величине плотности раствор.

Если плотность меньше единицы, образцы погружают в водно-спиртовую смесь. При перенесении образца из раствора в раствор он просушивается между двумя листами фильтровальной бумаги.

За величину плотности ρ_0 (кг/м³) образца принимается плотность такого раствора, в котором образец плавает (не опускаясь на дно и не всплывая на поверхность), или средняя величина из плотности двух растворов, отличающихся между собой на величину плотности 0,02, причем в одном из этих растворов образец тонет, а в другом всплывает на поверхность.

2.9. Определение технических показателей вулканизатов

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

Твердость резины характеризуется сопротивлением вдавливанию в резину металлической иглы или шарика – индентора под действием усилия сжатой пружины или под действием груза. Твердость определяется глубиной

вдавливания иглы в образец под действием сжатой пружины при соприкосновении плоскости основания прибора с поверхностью образца. Вдавливание иглы вызывает пропорциональное перемещение стрелки по шкале прибора.

Определение остаточной деформации при сжатии в условиях постоянной деформации согласно стандарта СЭВ 1217-78; испытание резин при многократном растяжении при постоянной деформации[24]

2.10. Определение износостойкости резин

При разработке рецептуры износостойких надежный метод лабораторной оценки износостойкости. Попытки воспроизвести в лаборатории условия нагружения резины в изделии привели к созданию большого числа различных методов и приборов для оценки износостойкости резин. Их можно разделить на три группы:

1. методы, в которых осуществляется скольжение одного тела апо другому, находящемуся в состоянии покоя(относительно проскальзывание равно 100%);
2. методы, в которых и резиновый образец и истирающее тело движутся таким образом, чтоо между ними создается относительное проскальзывание (окружное или боковое);
3. методы специального назначения.

Режим испытания. Истирание резин, как и любого другого материалов, происходит в результате трения при скольжении одного тела относительно другого. Процесс сколжения можно охарактеризовать тремя механическими пармаетрами: нормальной силой N , скоростью скольжения V , тангенциальной силой F соответствующей силе трения. При испытании резин на износ можно задавать только два параметра, так как третий связан с двумя другими через коэффициент трения.

$$F = \mu N$$

Коэффициент трения, в свою очередь, зависит от скорости скольжения

$$\mu = \mu(V)$$

При определении износостойкости резин разного состава, коэффициенты трения которых существенно различаются, вопрос выбора режима испытания очень важен. В зависимости от режимы испытания интенсивность истирания пропорциональна коэффициенту трения, не зависит от μ и обратно пропорциональна μ . [25]

ГЛАВА III. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИНГРЕДИЕНТОВ ВЛИЯЮЩИЕ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ РЕЗИН

Для повышения механической прочности и износостойчивости в состав резиновой смеси обычно вводят упрочняющий наполнитель. К числу таких наполнителей принадлежат вещества с предельно малой величиной частиц и высокоразвитой поверхностью. Наиболее распространенными упрочняющими наполнителями являются сажи.

Для выбора наиболее рациональных путей химической модификации проведены исследования по установлению общих закономерностей влияния функциональных групп различного типа на структуру и свойства резин и выявлению факторов, ответственных за улучшение ряда характеристик резиновых смесей и вулканизатов. При этом принимали во внимание известное положение о том, что специфика действия модифицирующих функциональных групп определяется в основном их природой и практически не зависит от мономерной основы полимера. Для выявления общих закономерностей использовали эластомеры общего назначения изопреновые, бутадиеновые, бутадиен-стирольные, содержащие в составе полимерных цепей различные функциональные группы: амидные, аминокетонные, аминокетонные, аминокетонные, ангидридные, сложноэфирные. Выбор этих групп обусловлен тем, что именно такие группы при относительно малом

содержании (0,3—1,0 %) обеспечивают возможность улучшения физических свойств резин без ухудшения их технологических характеристик.

3.1. Исследование влияния модификации минеральных наполнителей на технологические свойства резиновых смесей

Усиливающее действие наполнителей зависит от физико-химических свойств их поверхности, от дисперсности частиц и структурности.

Наполнители можно разделить на усилители увеличивающие прочность и износостойкость резин, инертные наполнители не увеличивающие прочности и наполнители, придающие резинам специфические свойства. С увеличением угла наклона к поверхности образца выше 30 износостойкость резины улучшается.

Эффект усиления наблюдается в том случае, когда сила связи частиц наполнителя с макромолекулами каучука больше, чем сила межмолекулярного взаимодействия, но меньше, чем когезионная прочность молекул. Наполнители, обладающие большой энергией взаимодействия с молекулами каучука, характеризуются большей усиливающей способностью.

Поверхность саж энергетически неоднородно и содержит так называемые «активные центры», обладающие существенно более высокой теплотой адсорбции низкомолекулярных углеводородов, чем остальная поверхность сажи. Уменьшение числа таких активных центров путем графитации сажи при температуре 3200°С приводит к понижению износостойкости резин. [26-27]

Структура вулканизата образуется в результате разнообразного химического и физико-химического взаимодействия между компонентами резиновой смеси, определяющего в конечном итоге свойства резин. Введение в полимерные цепи полярных функциональных групп с электронодонорными или электроноакцепторными свойствами и содержащих атомы с неподеленными электронными парами должно оказывать влияние на характер такого взаимодействия. В результате изучения структуры и свойств

модифицированных эластомеров, смесей и вулканизатов на их основе установлено, что химическая природа модифицирующих функциональных групп влияет на основные физико-химические факторы определяющие технологические и технические свойства резин: межфазное взаимодействие эластомера с наполнителем (техническим углеродом) и кордом; энергетический спектр вулканизационных связей, скорость и степень сшивания; стабильность политуры мерных систем при переработке и эксплуатации.

Установление связи между типом функциональных групп и перечисленными факторами позволит целенаправленно осуществлять химическую модификацию полимеров и получать резины с требуемым комплексом свойств.

Характер взаимодействия эластомера с техническим углеродом играет большую роль в усилении резин. Это взаимодействие обусловлено образованием как физических, так и химических связей, количество и соотношение которых может изменяться в зависимости от свойств взаимодействующих компонентов.

Усиление межфазного взаимодействия в системах на основе модифицированных каучуков является определяющим в улучшении таких важных характеристик, как упругие свойства резиновых смесей и упругогистерезисные — вулканизатов. Подтверждением этому служит факт улучшения указанных свойств только у систем на основе; наполненных техническим углеродом химически модифицированных каучуков и отсутствие данного эффекта у ненаполненных смесей. Не улучшаются эти свойства также у систем, в которых не наблюдается дополнительного взаимодействия технического углерода с модифицированным каучуком (эластомеры со сложноэфирными группами). Кроме того, введение в наполненные системы на основе, модифицированных каучуков, способных химически взаимодействовать с активными центрами на поверхности частиц технического углерода, снижает в итоге

взаимодействие с ними функциональных групп, что выражается в ухудшении когезионных, свойств резиновых смесей.

В таблице 3 приведены экспериментальные результаты полученных эластомерных смесей при введение технического углерода

Таблица 3

Марка резиновой смеси	№ образца	Толщина образца, мм	Ширина образца, мм	Площадь сечения образца, мм ²	Нагрузка при разрыве,	Условная прочность при разрыве,	Относительное удлинение при разрыве, %	Примечание	
Резиновая смесь	1	1,98	6,0	11,88	9,5	80	270		
	2	1,98	6,0	11,88	9,5	80	270	2*143° Смелкие пузыри	
	Твердость	3	1,96	6,0	11,76	9,2	78	240	
		4	1,95	6,0	11,70	9,3	79	250	
		5	1,97	6,0	11,82	9,3	79	260	
						79	258		
№ 1									
(бентонит+бензол)	1	1,85	6,0	11,10	5,5	50	240	20*143° Смелкие пузыри	
		2	1,83	6,0	10,98	5,3	48	230	
	Твердость 67	3	1,81	6,0	10,86	5,2	48	240	
		4	1,80	6,0	10,80	5,0	46	220	
		5	1,80	6,0	10,80	5,0	46	220	
						48	230		
№2									
(бентонит+ацетон)	1	1,86	6,0	11,16	4,6	41	200	20*143° Смелкие пузыри	
		2	1,83	6,0	10,98	4,4	40	200	
	Твердость 70	3	1,79	6,0	10,74	4,2	39	190	
		4	1,87	6,0	11,22	4,6	41	190	
		5	1,88	6,0	11,28	4,5	40	200	
						40	196		

Можно полагать, что разрыхление и дополнительное разрушение вторичных структур технического углерода в процессе его диспергирования в модифицированном эластомере уменьшает число контактов между частицами технического углерода, способствуя меньшему рассеянию энергии деформации на внутреннее трение в резинах.[28-29]

Сажа является химически весьма активным материалом. На поверхности сажи имеется способный к обмену водород и различные кислородсодержащие функциональные группы, сажа вступает во взаимодействие с полимерными радикалами в процессе смешения, реагирует с ингредиентами резиновых смесей при вулканизации, существенно влияет на скорость окисления резин. По мере повышения содержания кислорода на саже износостойкость резин сначала сохранялась, а затем существенно снижается. Снижение износостойкости объясняется уменьшением взаимодействия в системе сажа-каучук.

При проведении эксперимента по усилению резин большое внимание уделяется образованию сажекаучукового геля в процессе смешения. С увеличением дисперсности наполнителей возрастает их усиливающая способность, повышается прочностные свойства, износостойкость. Положительное влияние повышения дисперсности сажи на их усиливающую способность объясняется тем, что с увеличением дисперсности сажи число активных центров возрастает, то есть увеличивается удельная активность саж.

Активные сажи состоят не из отдельных шаровидных частиц, а из разветвленных в пространстве цепочек, в которых частицы связаны прочными химическими связями. Эти агрегаты представляют собой первичную структуру сажи, которую обычно характеризуют масляным числом- количеством адсорбированного масла. С повышением структурности сажи увеличивается вязкость системы: при этом возрастают сдвиговые напряжения в резиновой смеси и улучшается распределение сажи.

Существует определенное значение структурности ниже, которого степень диспергирования сажи резко ухудшается.

С увеличением структурности сажи повышается удлинение, твердость и сопротивление резин возрастает, достигая максимума, но при дальнейшем повышении структурности начинается снижаться. (рис.1.)

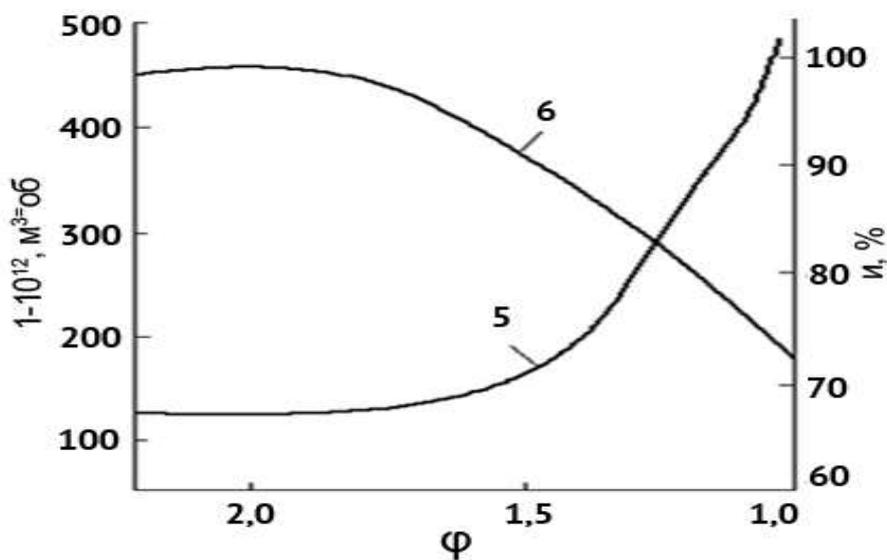
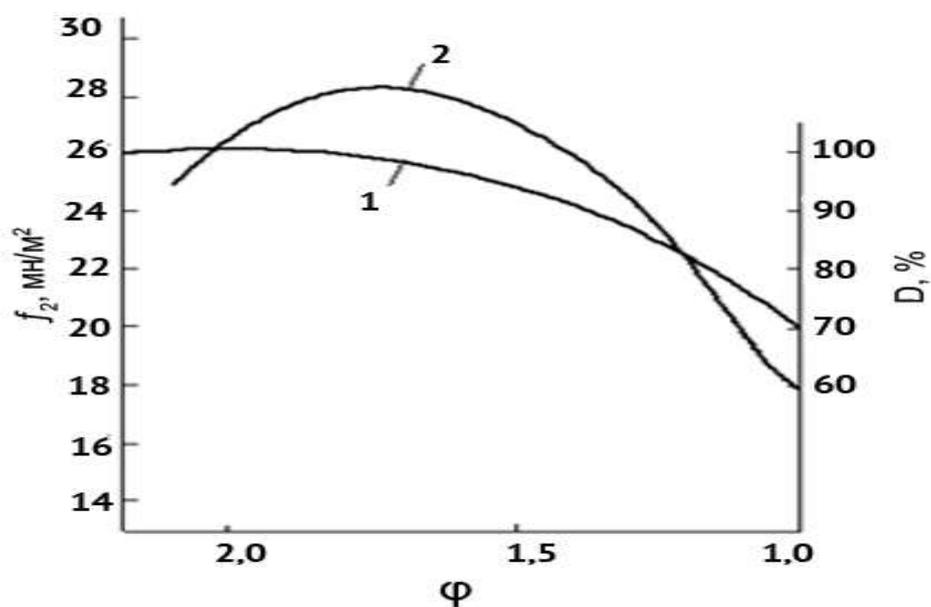


Рис.2. Зависимость степени распределения сажи $D(1)$, сопротивления разрыву f_z (2), напряжения при 300%-ном удлинении f_{300} (3), твердости H (4), интенсивность истирания (5) и относительной износостойкости (6) от структурности саж (φ - относительное изменение объемов)

Существующие представления о положительном влиянии улучшения распределения технического углерода в полимерной матрице на свойства вулканизатов позволяют предположить, что достижение этого эффекта в результате использования эластомеров с низкомолекулярным полиэтиленом может оказать положительное влияние ряд других важнейших характеристик резин, в том числе на их износостойкость.[30]

Одним из перспективных путей создания резин с заданным комплексом свойств является их химическая модификация на стадии смешения. В процессе химической модификации реакционно-способные соединения (модификаторы) взаимодействуют с эластомером, в результате чего в макромолекулах образуется 0,1—0,3 % (мол.) функциональных групп с последующим формированием валентных, межмолекулярных и адсорбционных связей.

От соотношения связей различной прочности зависит интенсивность взаимодействия эластомер — эластомер, эластомер — наполнитель. Химически активные группы полимера неизбежно влияют на кинетику его вулканизации и структуру образующихся пространственных связей. Поскольку разница в температурах вулканизации и смешения невелика, определенная модификация происходит и при смешении: ухудшаются пластоэластические. и изменяются упруговязкие свойства

В качестве объектов исследования были использованы резиновые смеси на основе СКМС-30АРК и комбинации СКМС-30АРК+ СКН-18, наполненные техническим углеродом различной дисперсности (ПМ-50, ПМ-100и ДГ- 100) и с разной химической природой поверхности. Смеси приготавливали в лабораторном резиносмесителе емкостью 2,5 л при

частоте вращения роторов 60 об/мин в три стадии. Модификаторов вводили 2масс. ч. Вязкость измеряли на вискозиметре типа Муни при 130 °С.

Из рис. 2 видно, что при введении в резиновую смесь наполнителя, а с повышением дисперсности увеличивается. Возрастание вязкости при данном содержании и наполнителя по сравнению с рассчитанной по уравнению Гука объясняется большими размерами эффективных дисперсных частиц, чем частиц наполнителя или их первичных агрегатов, вследствие наличия в частицах наполнителя прочно связанного слоя эластомера. В результате объемная доля дисперсных эффективных частиц оказывается больше объемной доли наполнителя на долю связанного эластомера. Чем активнее наполнитель, тем большая часть исходного эластомера переходит в жесткую (связанную) фазу и сильнее изменяется набор связей на границе раздела фаз. С усилением взаимодействия повышается. В соответствии с этим раньше достигается критическое содержание наполнителя, при котором вязкость смеси резко возрастает.[31]

При сравнении влияния степени наполнения техническим углеродом с разной химической природой поверхности обнаружено, что для смесей с ДГ-100 $a=6,5$ и выше, чем для смесей с ПМ-100. При введении ДГ-100 образуются более прочные адсорбционные связи вплоть до хемосорбционных за счет наличия на поверхности большого числа кислородсодержащих групп. Эти группы, возникая в процессе окисления, еще более увеличивают неоднородность поверхностного слоя.

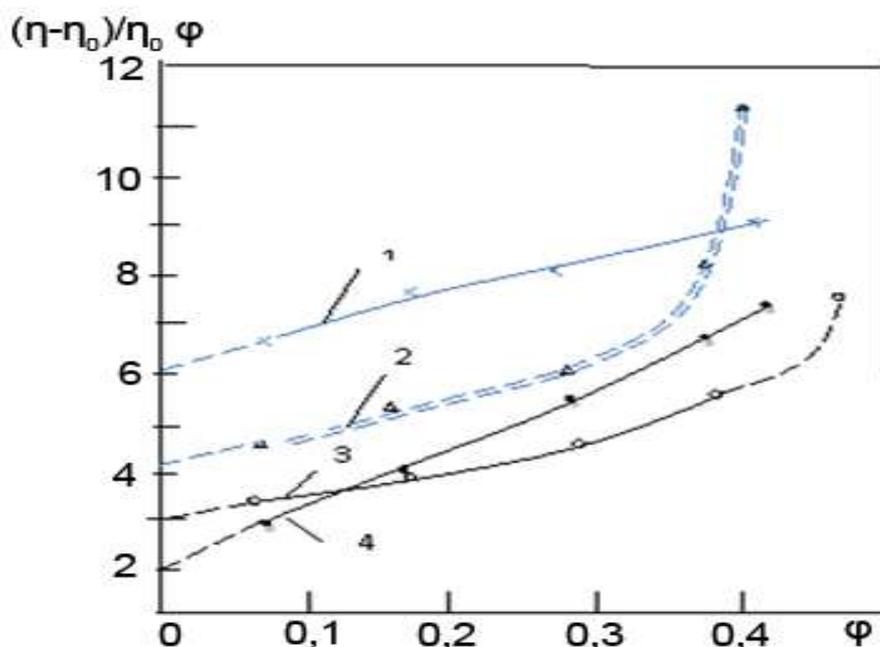


Рис. 3 Зависимость относительной вязкости $(\eta-\eta_0)/\eta_0 \phi$ резиновых смесей на основе СКМС=30 АРК от степени наполнения ϕ (об) техническим углеродом ДГ-100(1), ПМ-105(2), ПМ-50(3), (4) теоретическая зависимость.

Содержание и степень набухания углеродкаучукового геля в резиновых смесях на основе СКМС-30АРК и комбинации СКМС-30АРК +СКН-18, наполненных техническим углеродом различной природы

Таблица 4

Каучук	Наполнитель	Содержание наполнителя, масс. ч.				
		15	30	45	60	75
СКМС-30АРК	ПМ-100	45,8	36,6	32,5	27,9	27,4
	ДГ-100	20,4	15,8	10,4	7,8	5,6
СКМС-АРК: СКН-18 (70:30)	ПМ-100	—	24,0	31,2	40,0	20,3
	ДГ-100		21,0	29,3	42,0	51,0

Вопрос о влиянии функциональных групп на структуру вулканизатов рассмотрен с точки зрения изменения степени сшивания и типа

образующихся при этом связей. Особый интерес в этом отношении представляет возможность формирования специфических лабильных связей в результате взаимодействия низкомолекулярного полиэтилена со специальными вулканизирующими агентами. Так, карбоксильные группы при взаимодействии с гидроксидами или оксидами металлов соответственно образуют сетку лабильных связей. Они представляют собой ассоциаты заряженных частиц, обладающих по сравнению с серными связями относительно малой энергией. Способность этих связей к перегруппировке обеспечивает возможность диссипации пере напряжений, возникающих в таких системах как при формировании вулканизационной сетки о перегруппировке полисульфидных связей при вулканизации, которая способствует созданию сетки более совершенной структуры), так и при деформации готовых вулканизатов. Это приводит к повышению сопротивления резин старению, раздиру и многократным деформациям.

С физико-химических позиций снижение адгезии и трения смесей можно объяснить возникновение фазовой структуры, приближающей эти смеси по адгезионно фрикционным характеристикам к вулканизатам, имеющим коэффициент трения скольжения порядка 0,3-0,5, а в то время как коэффициент трения самой смеси составляет 0,5-5. С увеличением степени наполнения смесей их пластичность и время подвулканизации уменьшаются, а эластическое восстановление по Дефо увеличивается

Для повышения сопротивления раздиру, термомеханическим воздействиям и усталостной выносливости резин путем изменения структуры вулканизационных сеток следует рекомендовать создание; комбинации прочных валентных и лабильных связей электростатической природы, что достигается введением в эластомер низкомолекулярного полиэтилена.

Обобщая изложенное, можно заключить, что введение функциональных групп определенного строения в состав полимерных цепей каучука является эффективным способом модифицирования в нужном направлении свойств

эластомеров путем воздействия на факторы, под влиянием которых формируются эти свойства.

Обобщение результатов исследования особенностей влияния природы функциональных групп на: структуру и свойства эластомеров позволяет предложить подход к выбору модифицирующих агентов, обеспечивающих направленное и комплексное улучшение свойств резиновых смесей и вулканизатов.[32]

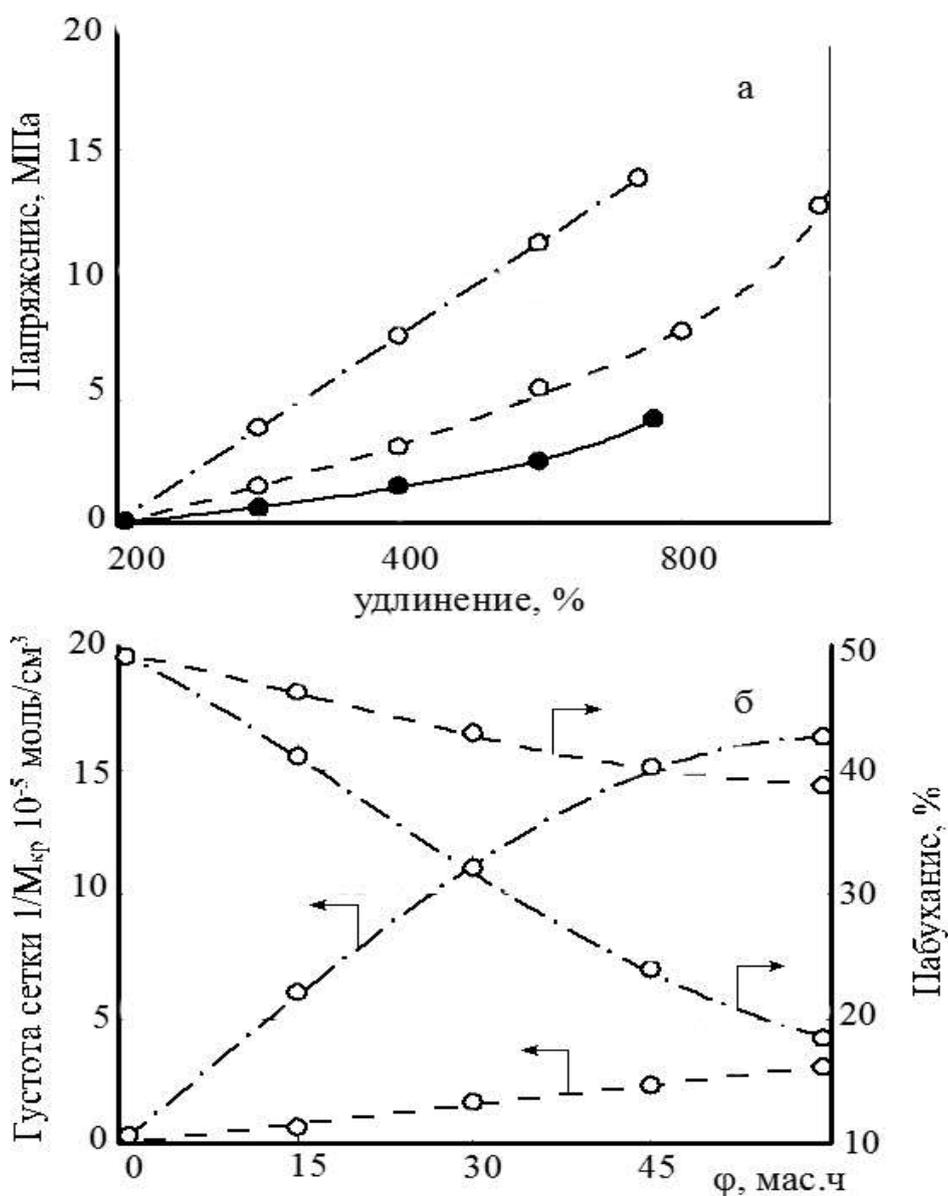
3.2. Исследование физико-механических свойств наполненных композиционных эластомерных материалов

Основными свойствами определяющей область применения наполненных композиционных эластомерных материалов, это технические показатели. Важнейшей особенностью, определяющей в значительной степени технические свойства резин, являются физико-механические показатели. В этом аспекте в данной главе диссертационной работы изучено влияние содержания структурно-модифицированных бентонитов на упруго-прочностные свойства вулканизатов на основе каучуков СКИ-3, СКМС-30АРКМ-15, СКН-18.

Исследования показали, что введение наполнителей в эластомерную композицию приводит к повышению значения условного напряжения при 100-300%-ном удлинении резин (рис. 1). Данный эффект возрастает с повышением содержания бентонита в образцах от 20 до 60 мас.ч. и более ярко выражен в случае композиций, наполненных МОБ.

Условная прочность (f_p) и относительное удлинение ($E_{отн}$) вулканизатов на основе СКИ-3, уменьшаются по мере увеличения содержания исследуемых наполнителей. В вулканизатах на основе некристаллизующихся каучуков СКМС-30АРКМ-15 и СКН-18, наблюдается увеличение f_p и $E_{отн}$ в зависимости от содержания наполнителя до 60 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. При этом, введение МОБ приводит к существенно большему (9-25%) приращению показателей f_p и $E_{отн}$ по сравнению с другими наполнителями.

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 термообработки наполнителя и наличием промежуточного слоя, способствующего повышению поверхности раздела фаз.



СКМС-30 АРКМ-15, содержание наполнителей на 100 мас.ч. каучука,

ненаполненные (-), технический углерод (---) и волластонит (-●-)

Рис.4. Зависимость условного напряжения от удлинения резин -а, набухания и густоты сетки композитов-б от содержания наполнителей

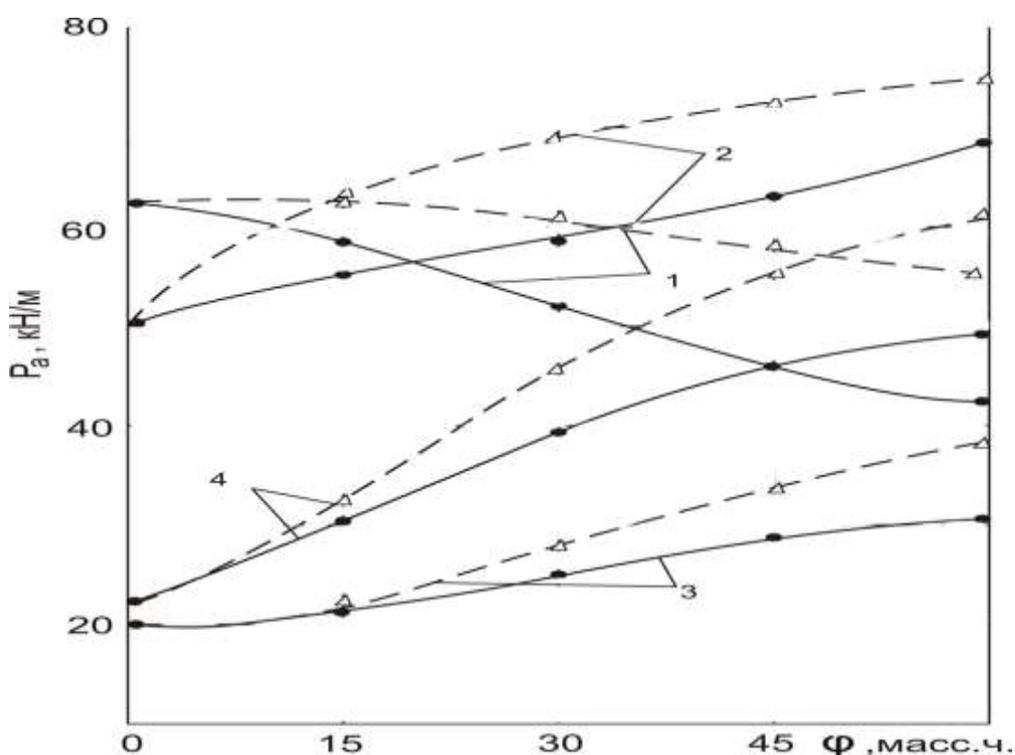
Не менее важный интерес представляет выяснение влияния степени наполнения предложенных наполнителей композиционных эластомерных материалов на сопротивление раздиру (P_a) вулканизатов. P_a наполненных эластомерных композиций определяется рядом факторов, основным из которых является связь матрицы с наполнителем.[33-35]

На рис 5 показана зависимость $P_{a\text{вулканизатов}}$ от содержания исследуемых наполнителей. Видно, что введение наполнителей значительно повышает сопротивление резин раздиру и этот эффект особенно ярко проявляется в случае с модифицированным бентонита. Так, введение последних 60 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука в эластомерную композицию на основе СКМС-30АРКМ и СКН-18 приводит к увеличению P_a до 23%, и 30% соответственно по сравнению с немодифицированным. Полученные данные подтверждают существенный вклад модификации бентонита на прочностные показатели резин.

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.

Исследованы влияние содержания исследуемых наполнителей влияние на зависимости относительной остаточной деформации при сжатии ($E_{\text{ост}}$) и коэффициента релаксации осевого сжатия ($K_{\text{рел}}$). Выяснено, что с возрастанием концентрации наполнителя во всех образцах наблюдается

заметное изменение $E_{ост}$. При этом наполненные композиции, содержащие исследуемые наполнители, обладают меньшими $E_{ост}$ по сравнению с исходными. В условиях повышенной температуры (373 К) наблюдается более интенсивное возрастание $E_{ост}$ вулканизатов, чем при умеренных температурах (293 К). Вероятно, это связано с природой поперечных химических связей, жестким условиям испытания и уменьшением стабильности связей, приводящих к возрастанию $E_{ост}$. [36]



СКИ-3 (1), СКН-26 (2), СКМС-30 АРКМ-15 (3), СКН-18 (4), МОБ (---),
БС-50 (-)

Рис.6. Зависимость сопротивления раздиру (P_a) резины от содержания наполнителей

В большинстве случаев эксплуатация многих полимерных изделий осуществляется в условиях неполной реализации релаксационных процессов. При деформации в полимере протекают процессы, связанные с перемещением участков цепей, обусловленных их колебаниями и, поскольку гибкость цепных макромолекул является определяющим фактором для всего комплекса механических свойств полимеров, возникает необходимость проследить за влиянием типа и дозировки исследуемых наполнителей на изменение коэффициента релаксации вулканизата при осевом сжатии.

Из данных таблицы видно, что введение в состав эластомеров до 40-60 мас.ч наполнителя на 100 мас.ч. каучука приводит к повышению $K_{\text{рел}}$ за счет роста напряжений. Релаксационное поведение наполненных резин при обычных температурах менее выражено, однако, оно существенно изменяется при повышенных температурах, что обусловлено, главным образом, воздействием условий испытания на тип поперечных связей и свидетельствует о наличии в образце ориентационных и остаточных напряжений, релаксирующих при нагревании.

В эластомерных композициях, подвергаемых постоянной статической нагрузке или постоянной деформации, наблюдается рост температуры с накоплением остаточной деформации.[37]

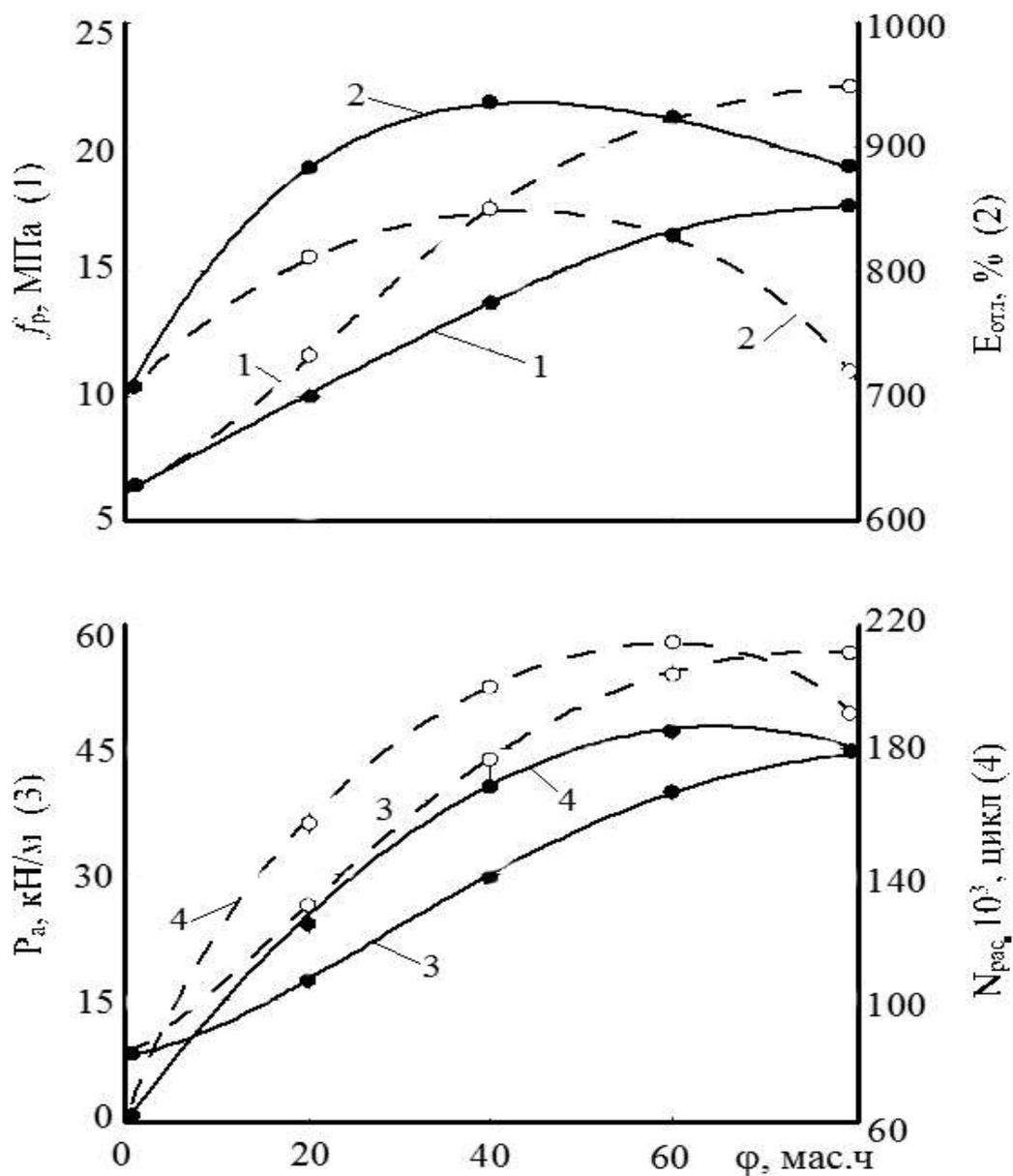
Теплообразование (ΔQ) и остаточная деформация ($E_{\text{ост}}$) приобретают особое значение, когда условия эксплуатации требуют хорошей стабильности при постоянном измерении нагрузки. В табл. 4.2 приведена зависимость ΔQ и $E_{\text{ост}}$ при многократном сжатии и заданной деформации испытуемых образцов от степени их наполнения. Из данных таблицы видно, что по мере наполнения каучука наблюдается интенсивный рост температуры и остаточной деформации. Однако, когда содержание наполнителя составляет 60 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука наблюдается динамическая усталость испытуемого образца и прекращение роста температуры в результате существенного накопления

$E_{\text{ост}}$ и потери упругодеформационных свойств эластомерных композиций.

Среди различных методов исследования динамических свойств вулканизатов наибольший интерес приобретает деформация растяжения и сжатия, которая обеспечивает возможность проведения испытания образцов в условиях, приближенных к естественным. В этой связи было изучено влияние содержания исследуемых наполнителей на свойства эластомерных композиций при многократном растяжении и сжатия.

Исследование показало, что с ростом его концентрации в составе эластомерной композиции на основе каучука СКИ-3, динамическая выносливость при растяжении ($N_{рас}$) уменьшается. В случае использования каучука СКИ-3, СКМС-30АРКМ-15 и СКН-18 $N_{рас}$ проходит через максимум и его наибольшее значение наблюдается при содержании 40-60 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Введение модифицированного бентонита приводит к существенно большему приращению данных показателей $N_{рас}$ по сравнению БС-50. По-видимому, это обстоятельство связано с структурными изменениями при термообработке наполнителей и аппретирующим слоем на поверхности частиц МОБ, который повышает степень образования структур полимер-наполнитель и наполнитель-наполнитель (рис. 3).

Композиционные полимерные материалы стойкие к действию ионизирующего излучения широко используются в радиационной технике для изготовления комплектующих уплотнительных и герметизирующих деталей. Для повышения радиационной стойкости композиций в их состав вводят различные модифицированные наполнители. На рис 4.7 показано влияние модифицированного бентонит на коэффициент релаксации и напряжение сжатия, и радиационной стойкости по относительному удлинению резин в среде ионизирующего излучения ^{60}Co . [38-39] При этом обнаружено, что за счет аппретированного олигомера на поверхности частиц МОБ, пороговая доза излучения резин на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15 по показателю релаксации, напряжения сжатия и коэффициента радиационной стойкости по относительному



МОБ (---), БС-50 (-), растяжение 300%, частота растяжения 250 цикл/мин.

Рис.7. Зависимость прочности при растяжении (f_p)-1, относительного удлинения ($E_{отн}$)-2, сопротивления раздиру (P_a)-3 и динамической выносливости ($N_{рас}$)-4 резин от содержания наполнителя.

удлинению увеличивается в три раза по сравнению с БС-50. Аналогично, получены зависимости в резинах на основе других типов каучуков, в том числе СКН-26, обладающего низкой радиационной стойкостью из-за повышенной склонности к структурированию.

Известно, что чем больше указанная зависимость отклоняется к оси ординат, тем сильнее влияет наполнитель на общее количество узлов взаимодействия в вулканизате, не разрушаемых растворителем. В необлученных резинах указанная зависимость свидетельствует о каталитическом влиянии наполнителя на процесс серного структурирования резин, что соответствует кинетике изменения в процессе вулканизации показателя условного напряжения при заданном удлинении. После облучения резин наполненных сажей в них резко увеличивается число узлов взаимодействия, не разрушаемых растворителем. Для выяснения вклада в радиационную стойкость резин на межфазной границе, образующийся в наполненных вулканизатах и его изменение за счет слоя на поверхности частиц наполнителей проводили сопоставление изменения в процессе вулканизации пороговой дозы излучения по показателю условного напряжения при удлинении 100% и относительного изменения объема жесткой фазы резины, оцениваемой косвенно по параметрам вольтамперной характеристики резин.

Таким образом, что основной усиливающий наполнитель производства композиционных эластомерных материалов - технический углерод. Минеральные наполнители не являлись до последнего времени конкурентоспособными заменителями технического углерода из-за малоусиливающего эффекта и плохой диспергируемости. [40-41]

Многими исследователями установлено, что поведение минеральных наполнителей в резине определяются в значительной степени поверхностно-адсорбционными взаимодействиями. Такие свойства, как вязкость резиновых смесей, преждевременная вулканизация, скорость вулканизации, ее эффективность, сопротивление абразивному износу и прочность вулканизатов зависят от взаимодействия между поверхностью на-

полнителя полимерными молекулами, вулканизирующими агентами, активаторами и другими ингредиентами.

3.3. Разработка рецептур композиций для износостойких резинотехнических изделий и исследование их свойств

В рецептуре композиционных эластомерных материалов имеется много ингредиентов, соревнующихся за адсорбцию на поверхности частиц наполнителей. Жирные кислоты, ускорители, антиоксиданты, диспергаторы имеют сильное взаимодействие с поверхностью наполнителей, что, несомненно, может значительно уменьшить или даже прямо исключить слабые адсорбционные взаимодействия с углеродными каучуками. Таким образом, имеющиеся адсорбционные исследования свидетельствуют о малой вероятности того, что взаимодействия полимер-наполнитель имеют место непосредственно между поверхностью минерального наполнителя и углеводородным эластомером.

В результате проведенных исследований показано, что наполнитель может быть классифицирован как новый усиливающий наполнитель, характеризующийся повышенной диспергируемостью и совместимостью с эластомерной матрицей, которые обеспечивают создание композиционных эластомерных материалов с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Таблица 5 Стандартная рецептура резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15 с различным содержанием волокнистого наполнителя

Таблица 5

Наименование ингредиентов	Рецептуры и содержание ингредиентов, масс.ч.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
СКМС- 30 АРКМ -15	100	100	-	-	--	-	-	-
СКИ-3	-	-	100	100	-	-	--	-
СКН-18	-	-	--	--	100	100	-	-
Наирит КР-50	-	--	-	-	-	--	100	100
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	-	-
Окись магния	-	-	-	-	-	-	7	7

Дибензиазолилдисульфид	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Технический углерод	-	60	-	30	-	50	-	40
Оксид цинка	5,0	-	5,0	-	5,0	-	5,0	-
Стеариновая кислота	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
волластонит	50,0	40,0	50,0	70,0	50,0	50,0	50,0	60,0

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 резинотехнических изделий различного назначения.[42]

Исследовались разработанные композиции на основе существующих промышленных рецептов, из которых в настоящее время выпускаются износостойкие различные резинотехнические изделия.

Таблица 6. Технологические и физико-механические свойства резиновых смесей № 7-57-2018В наполненных различным количеством волокнистым наполнителем на основе каучуков СКИ-3 (50%) + СКИ-30АРКМ (50%)

Таблица 6.

Наименование показателей	содержание наполнителей, масс. ч.			
	Технический углерод	воллостани т	Технический углерод	воллостани т
	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

Таблица 7. Технологические и физико-механические свойства резиновых смесей № 10-3180 для изготовления износостойких деталей каучуков СКИ-3 (30%) + СКМС-30АРКМ-15 (70%)

Таблица 7.

Наименование показателей	Содержание наполнителей, масс. ч.			
	Тех.угл ерод	волласт онит	Тех.углер од	волласто нит
	20	20	30	30
Пластичность, усл. ед.	0,41	0,39	0,39	0,36
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

Соппротивление раздиру, кН/м	18,8	222	18,6	23,1
Твердость по Шору-А электри- ческая	64	66	68	71

Однако, при больших (≥ 20 мас.ч.) степенях наполнения между исследуемыми наполнителями проявляется заметное различие. Полученные данные показывают, что введение более 60 мас.ч. волостанита на 100 мас. ч. каучука приводит к заметному снижению пластичности и возрастанию прочности резиновых смесей. В это же время физико-механические свойства вулканизатов, содержащих волостанитв два раза превышают соответствующие показатели резин, что хорошо согласуется с результатами исследований модельных резин. Термообработанный бентонит можно использовать в качестве усиливающего наполнителя для износостойких резин на основе каучуков общего и специального назначения. Вулканизаты, содержащие волокнистый наполнитель, по сравнению с вулканизатами с техническим углеродом имеют меньшие напряжения при удлинении и более высокую твердость, эластичность, и относительное удлинение.

Из вышеприведенных следует, что проведенный комплекс лабораторных испытаний по разработанной композиции с применением местного сырья волокнистого наполнителя показали целесообразность использования его в рецептуре резиновых смесей для производства износостойких резинотехнических изделий. [43-44]

Полученные результаты позволяют предположить, что благодаря ап-претирующему слою частиц наполнителя выполняющего функцию промежуточной смазки происходит диспергирование наполнителя в композиции и образование более развитой структуры наполнитель-каучук. Указанное, очевидно, связано с увеличением диспергируемости наполнителя.

В результате, введение структурно-химически модифицированных наполнителя в состав эластомерной композиции повышает межфазное взаимодействие на границе раздела “каучук-наполнитель” за счет

образования дополнительных связей между каучуком и модификатором, что приводит к получению композиционных эластомерных материалов и резинотехнических изделий на его основе с заданными свойствами.

ВЫВОДЫ

На основе результатов исследований эластомерных композиций на основе каучуков специального назначения, содержащие вулканизирующие группы, различающиеся соотношением «вулканизирующий агент:ускоритель вулканизации» сделаны следующие выводы:

1. Установлено влияния состава вулканизирующей группы на упруго-прочностные и упруго-деформационные свойства шинных протекторных резин.

2. Показано, что существенное влияние на термоокислительное старение вулканизатов оказывает состав вулканизирующей группы.

3. Приведены результаты исследований стойкости протекторных резин к воздействию повышенных температур. Получены вулканизаты, различающиеся типом и плотностью поперечных связей при варьировании соотношением «вулканизирующий агент:ускоритель вулканизации».

4. Представлены результаты исследований стойкости резин к образованию и разрастанию трещин при различных температурах.

5. Выявлено, что наилучшим сопротивлением образованию и разрастанию трещин при нормальных условиях характеризуется резина с соотношением «вулканизирующий агент:ускоритель вулканизации», равным 1,5:1.

6. Установлено, что динамическая выносливость исследуемых резин зависит в основном от характера и концентрации поперечных связей, а подвижные поперечные связи способствуют повышению работоспособности сетки за счет перегруппировки и уменьшения сульфидности. При нагружении в режиме знакопеременных деформаций и при повышенных температурах лабильность полисульфидных связей отрицательно сказывается на работоспособности резин, а определяющую роль оказывает прочность и термостойкость поперечных связей.

7. Показано, что показатели пространственной сетки резин позволяют косвенно судить о динамической выносливости вулканизатов и прогнозировать работоспособность резин при повышенных температурах в условиях воздействия многократных циклических деформаций.

8. Выявлено, что вулканизирующая система, содержащая серу и ускоритель вулканизации в соотношении 1:2, способствует образованию наиболее оптимальной структуры вулканизата, обеспечивающей наилучшую стойкость к многократным циклическим деформациям в условиях рабочих температур резинотехнических изделий.

9. Разработаны рецептуры композиционных эластомерных материалов и технологии их получения с использованием предложенных нами модифицированных наполнителей на основе местных минеральных и вторичных сырьевых ресурсов

Литература

1. Мирзиёев Ш.М. «Локализация производства импортируемой продукции – важнейшая задача», г. Ангрен 2018г.
2. Донцов А.А. Процессы структурирования эластомеров. - М.: Химия, 1988.- 288 с.
3. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. М. 1987, 288с.
4. Кац Г.С., Милевски Д.В. Справочное пособие: «Наполнители для полимерных композиционных материалов».- М.: Химия, 2000.- С. 7.
5. Морозова Е.М., Елисеева В.И., Травникова Л.А. Влияние границы раздела мономер-наполнитель на структурообразование и кинетику полимеризации. В к. Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. «Наук. Думка», Киев, 1998с. 136-143
6. Присс З.В., Фельдштейн М.С. Влияние технического углерода на кинетику вулканизации каучуков в присутствии различных ускорителей. // Каучук и резина. 2001.-№12.- С.21-23.
7. Лепилин В.Н. Исследование в области физики и химии каучуков и резин. Сборник трудов. Ленинград. 2000, 105с.
8. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации каучуков. Москва. Химия, 1984.- 544с.
9. Кузьминский А.С. Химические превращения эластомеров. М. Химия. 1994.- 166с.
10. Поливода Е.Г., Шляков Ю.И., Раллос Э.Р. Химия и технология переработки эластомеров. Ленинград. Химия, 1998.- С.57-63.
11. Мухитдинов А.А., Смольников С.Л. Взаимодействие полимерной серы с ускорителями вулканизации. // Каучук и резина. 1990, №11.- С.16-18.
12. Лукомская А.И. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. М.: Химия. 1995.- 360с.

13. Шайданов В.В. Свойства и испытания резин.- М. Наука, 2002-236 с.
14. Курас В.И. и др. Физико-химия процесса вулканизации. Ленинград. 1994.-С.32-35
15. Керча Ю.Ю., Онищенко З.Б. Структурно-химическая модификация эластомеров. Киев. Наукова-Думка, 1998.-229с.
16. Лукомская А.И., Беденков П.Ф. Расчеты и прогнозирование режимов вулканизации резиновых изделий. М.: Химия 1998.- 279с.
17. Федюкин Д.Л. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия. 1995.-236с.
18. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2009 – 504 с.
19. Ибадуллаев А., Юсупов А.М., Негматов С.С., Таджибаева Г.С. Усиление эластомеров со структурнохимическим модифицированным бентонитом // Ж. Композиционные материалы.- 2001.- №2.- С.47-49.
20. Ибадуллаев А. Некоторые особенности усиления каучуков общего назначения дисперсными бентонитами Узбекистана // Ж.Композиционные материалы.- 2004.- № 2.- С.32-35.
21. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х., Козлов А.А., Таджибаева Г.С. Влияние модификации волластонита на свойства резин. // Ж. Док.Акад.НаукРУз.- 1994.- №5 - С.33-35.
22. Красовский В.Н. Структура и свойства резин. Методические указания к лабораторному практикуму. Ленинград. 1978. – С. 4-8.
23. Захарова Н.Д., Захаркин О.А. Лабораторный практикум по технологии резины. М.: Химия. 1988. – С. 256.
24. Бергштейн Лабораторный практикум по технологии резины. М.: Химия. 1988. – С. 256.

25. Махсудов Й.М. Полимер материалларни синашга оид
практикум. 1982 й.
26. Негматов С.С., Ибадуллаев А., Салимсаков Ю.А., Лысенко А.М.
Механо химическая активация эффективный метод повышения
эксплуатационных свойств и долговечности композиционных материалов //
Ж. Композиционные материалы.- 2003г.- № 2.- 47 с.
27. Керчи Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутятина А.Р. Структурно-химическая
модификация эластомеров.- Киев: Наука, 1989.- 229 с.
28. Зуев Ю.С., Дегтева Т.Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных
условиях. М.: Химия, 1986.- 263 с.
29. Негматов С.С. Проблемы создания эффективных ингредиентов на базе ми-
нерального и вторичного сырья Республики Узбекистан и композицион -
ных материалов многофункционального назначения. // Ж. Композицион-
ные материалы.- 2000.- № 3.- С. 4-8.
30. Hare, C.H.” Mechanisms of Corrosion Protection with Surface-
Treated Wollastonite Pigments.”, PCL March 1998
31. Ladoo, R.B. “ Wollastonite-A New industrial Mineral.” Engineering and
Mining J. November 1997
32. Применение резиновых технических изделий в народном хозяйстве.
Справочное пособие.- М.: Химия, 1986.- 378 с.
33. Yusupbekov A.KH., Ibadullaev A., Tadjibaeva G., Sultanov B., Yuldashev D.
Modification of surface of mineral fillers with elastic aliricic chain polymers.
// «Modern problems of polymers science». International research conferense
abstracts of snort communications.- Tashkent, 1995.- P.82.
34. VanBuskirk P.R., Turetski S.B., Gunberg P.F. Practical paremeters for mix
ing.// - Rubb.Chem. and Technol., 1995.- v.48.- No4.- P.577-591.- 1976.-
v.49. No1.-P.1-11.
35. Studebaker Merton L., Beatty J.R. Mixing Factors that affect raw stosk. // -
Rubb. Age, 1976.- v.108.- No5.- P.21-27.- No6.- P.21-28.

36. Касперович.А.В,ШашокЖ.С. “Технология резиновых изделий” Курс лекций. БГТУ. Учебное пособие. Минск .2005г. 155с.
37. Sadhan K. De and Jim R. White “Rubber Technologist’s Handbook” 2001. P. 559.11.
38. Исламова Г.Г “ Изучение фазовых и структурных превращений термического синтеза волластанита” Минск 2009
39. Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В.Производство резиновых технических изделий.Учебное пособие. Воронеж: ВГТА, 2007. 972 с.
40. Донцов А.А. “Процессы структурирования эластомеров” Учебное пособие.М., Химия, 1978, 288 с.
41. Дик Дж.С. “Технология резины” Учеб. Пособие перевод с англ. 2008.300 с.
42. Дроздовский В.Ф. «Использования вторичных резин»Учеб. Пособие М., Химия. 2003, 370 с.
- 43.Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. Учебник М.: Издательство. «Эксим», 2000. 288 с..
- 44.<http://www.britannica.com/>
- 45.http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_3259.html
- 46.<http://www.e-plastic.ru>
- 47.<http://www.latex.casarus.com>