

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

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 685.345

АБДУРАЗЗАКОВ КОЗИМ ХАТАМОВИЧ

РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ РЕЗИН

ООО «ТАШКЕНТ КАБЕЛЬ»

ДИССЕРТАЦИОННАЯ

работа на соискание ученой степени магистра по специальности
5А 320402 – Химическая технология каучука и резин

Научный руководитель,
к.х.н., доцент

Тешабаева Э.У.

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

Заведующий кафедры, к.т.н., доцент

Тешабаева Э.У.

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

Махмудов К.

ТАШКЕНТ – 2013

СО Д Е Р Ж А Н И Е

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СОЗДАНИЯ.....	12
РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ	
1.1 Резиновые смеси и изделия из них.....	12
1.2 Ингредиенты и их влияние на структуру и свойства резин.....	14
ГЛАВА II. ОБЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	30
2.1. Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей.....	30
2.2. Определение степени диспергирования наполнителей в резиновых смесях.....	31
2.3. Определение технологических свойств резиновых смесей в процессе пластификации.....	33
2.4. Определение пласто- эластических свойств резиновых смесей.....	35
2.5. Вулканизация резиновых смесей и определение физико-механических показателей резин.....	36
2.6. Определение технических показателей вулканизатов.....	38
ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	39
3.1. Создания эффективных электропроводящих резиновых смесей и изделий.....	39
3.2. Исследование электрофизических свойств подошвенных материалов.....	50
3.3. Разработка, исследование состав резиновых смесей и технологических, технических свойств токопроводящих резин.....	57
3.4. Исследование влияния токопроводящего наполнителя технического углерода П-803 на электропроводные свойства резины на основе каучука СКМС-30.....	59
ВЫВОДЫ.....	65
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	67
ПРИЛОЖЕНИЯ	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.

КМ- каракалпакстанский монтиморолит

ЕК – Еленинский каолин.

Д – эквивалентный диаметр наполнителей

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

К – коэффициент заполнения.

γ – скорость сдвига.

ν – напряжения сдвига.

$\dot{\eta}_0$ – эффективная вязкость.

Е – энергия активации.

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 10201-2005 – определения жесткости и эластическое восстановление по Дефо;

ГОСТ 415-2005 – определения пластичности;

ГОСТ 10722-2006 – определения вязкости по Муни;

ГОСТ 262-2006 – определения твердости по Шору;

ГОСТ 270-2005 – определения упруго-прочностные свойства при растяжении;

СЭВ 1217-2003 – определения остаточной деформации при сжатии в условиях постоянной деформации;

ГОСТ 261-2004 – определения при постоянной деформации;

ГОСТ 2048-2005 – определения теплообразование, остаточную деформацию и усталостную выносливость при многократном сжатии;

ГОСТ 6950-2005 – определения эластичности по отскоку;

ГОСТ 408-2003 – определения морозостойкости при растяжении;

ГОСТ 412-2006 – определения кольцевого модуля;

ГОСТ 19607-2004 – каолин, обогащенный для химической промышленности;

ГОСТ 19608-2004 – каолин, обогащенный для резинотехнических и пластмассовых изделий, искусственных кож и тканей;

ГОСТ 19285-2003 – каолин, обогащенный для производства бумаги и картона;

ВВЕДЕНИЕ

В разработке Государственной программы "Год гармонично развитого поколения", будет уделено внимание на усовершенствование существующей нормативно-правовой базы, внесение соответствующих требованиям времени изменений и дополнений. "В центре внимания будут находиться вопросы широкого внедрения в образовательный процесс новых информационных и педагогических технологий, поощрения нелегкого труда учителей и наставников, последовательного усиления начатой работы в сфере физического воспитания и спорта. В разрабатываемой программе особое место займет решение существующих проблем развития малого бизнеса и предпринимательства, создания необходимых условий для широкого привлечения в эту сферу молодежи, выпускников профессиональных колледжей и вузов".

Он подчеркнул, что приоритетным направлением программы станут также вопросы заботы о молодых семьях, защиты здоровой и прочной семьи, являющейся важным, решающим звеном общества, где наши дети воспитываются достойными представителями своего народа.

"Другим важнейшим аспектом программы должен стать вопрос развития науки. Для совершенствования передовых, перспективных научных исследований и изыскательских работ глава государства предложил создать в системе Академии наук и высших учебных заведениях новые лаборатории, наладить их эффективное сотрудничество с ведущими зарубежными научными центрами, а также организовать работу специального фонда при Комитете по координации развития науки и технологий при Кабинете Министров Республики Узбекистан с целью реализации потенциала и способностей одаренной и талантливой молодежи".

Президент Узбекистана особо подчеркнул, что для осуществления намеченных на 2010 год планов есть все условия и основания, и выразил уверенность, что программа «Год гармонично развитого поколения» будет

способствовать формированию юношей и девушек страны всесторонне развитыми личностями, которым предстоит жить и работать во имя благополучного будущего своего народа в новое время, характеризующееся прежде всего интеллектуальными ценностями.

В стране в целях защиты прав молодежи во всех сферах полностью сформированы соответствующие организационно-правовые основы, которые постоянно совершенствуются. Во всех принимаемых законах, нормативно-правовых документах отражена одна идея, которая, говоря словами Президента страны, состоит в создании системы, необходимой для формирования здорового поколения, то есть физически здорового и духовно зрелого, и проявления им своих возможностей и потенциала, обеспечения защиты прав и интересов молодежи, получения ею современных знаний и профессии, обретения достойного места в жизни общества.

Реформы в деле воспитания физически здоровой и духовно зрелой молодежи осуществляются на системной, поэтапной основе в неразрывной связи с другими сферами нашей жизни. В Год развития и благоустройства села работа в этом направлении была поднята на новый, более высокий уровень.

Новые учебные заведения оснащены современной мебелью, учебно-лабораторным оборудованием, в них открыты компьютерные и лингафонные кабинеты. Наряду с обеспечением получения учащимися и студентами современных знаний широко решаются конкретные задачи по дальнейшему улучшению их бытовых условий, постоянному занятию спортом.

Широкая реализация Закона «Об образовании», Национальной программы по подготовке кадров, Государственной общенациональной Программы развития школьного образования служит важным фактором образования и воспитания нашей молодежи, обучения ее профессии, обеспечения работой, охраны здоровья, повышения духовного уровня, развития способностей и таланта.

Организация на высоком уровне таких республиканских конкурсов, как «Келажак овози», «Янги авлод», «Лучший учитель года», служит важным фактором усиления стремления молодежи к получению глубоких знаний, стимулирования труда лучших педагогов, внедрения инновационных технологий.

Однако тот факт, что наши дети шагают в ногу со временем и техническим прогрессом, что вселяет в наши сердца чувство гордости, призывает нас к еще большей бдительности и ответственности за ограждение их сознания от усиливающихся в мире различных информационных атак, защиту их от вредного влияния «массовой культуры».

На уровень государственной политики подняты в нашей республике вопросы формирования здоровой семьи, необходимых условий для утверждения в семье высокой духовно-нравственной атмосферы, подготовки молодежи к созданию семьи, обеспечения прочности и защиты интересов семьи, рождения и воспитания здорового ребенка. При этом особое внимание уделяется прежде всего изменению отношения юношей и девушек – будущих супругов и родителей – к семейной жизни, осознанию ими святости семейных уз и ответственности за их прочность. Расширяются масштабы мер, направленных на осознание девушками ответственности за материнство, а юношами – отцовства, подготовку их к этому, коренное улучшение правовой культуры молодых семей, защиту прав и законных интересов ребенка в семье. Ведь семейное благополучие – это залог национального благополучия. Жизнь не стоит на месте, человек всегда стремится к новым рубежам. Молодые специалисты, способные взять на себя ответственность за завтрашний день нашей страны, его развитие, – это мощная сила, олицетворяющая добрые помыслы и устремления ради процветания Родины. Как отметил глава нашего государства, только всесторонне развитое поколение сегодня является главным условием преодоления сложных жизненных испытаний и трудностей, достижения намеченных нами высоких целей. Наш народ ни в чем никому не уступал, ни уступит и в деле

воспитания никогда ни в чем никому не уступающего молодого поколения, достижения нашей благородной цели – построения свободной и благополучной жизни. Этот вопрос всегда будет основной задачей нашего государства, нашего общества. [1-3].

Актуальность темы. В последние годы 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.

Решение этих задач требует принципиально нового подхода к созданию высококачественных ингредиентов, для композиционных материалов на базе сырьевых ресурсов, располагаемых Республикой, с учетом специфики их структуры и свойств.

Кроме того устойчивые темпы экономического развития нашей Республики во многом зависят от состояния условий труда на производстве. Охрана здоровья трудящихся, обеспечение безопасных условий труда, ликвидация профессиональных заболеваний и производственного травматизма, составляет одну из главных забот Государства. Особенно приоритетным в этом направлении в последнее время стали вопросы охраны труда, обеспечения работающих спецодеждой, спецобувью и другими средствами индивидуальной и коллективной защиты, что является основным объектом моей диссертационной работы.

В условиях производства работающие подвергаются воздействию вредных производственных факторов, к которым относятся высокие или низкие температуры, механическое воздействие, электрический ток, пыль вредные вещества, жиры, масла и т.д.

Статическое электричество является одним из самых распространенных вредных производственных факторов, потенциальная опасность которого существует во многих производственных сферах,

связанных с высокими скоростями переработки сырья и обработкой диэлектрических материалов, таких как, предприятия оборонного значения, нефтегазоперерабатывающая, производство пленочных и искусственных материалов, электроника и т.д.

Отвод статического электричества с тела человека осуществляется путём устройства электропроводящих полов в производственных помещениях, а также обеспечение работающих токопроводящей обувью и антистатической одеждой.

Степень изученности проблемы. Вопросам получения и применения токопроводящих резиновых композиций для производства обуви с электрофизическими свойствами, посвящены работы ряда ученых, однако не исследованным остаются вопросы влияния дозировки наполнителя на удельное электрическое сопротивление токопроводящей резины, а также влияние технологических параметров производства обуви на её электропроводящие свойства.

Связь магистерской диссертационной работы с тематическими планами НИР. Магистерская диссертационная работа проводилась в рамках исследований, которая входила в тематику кафедры Технология высокомолекулярной соединения и пластмасс «Разработка ингредиентов на основе местных и вторичных сырьевых ресурсов для композиционных эластомерных материалов».

Цель и задачи работы. Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

- исследование электрофизических свойств подошвенных материалов;
- обоснование выбора компонентов для разработки токопроводящей резиновой композиции;
- исследование влияния дозировки токопроводящих наполнителей на электропроводность подошвенных резин;
- разработка технологии получения и применения разработанной резиновой композиции;

- исследование влияния технологических факторов производства спецобуви на усадку резиновых подошв с электропроводными свойствами;
- оптимизация технологического процесса тепловой активации клеевых плёнок на усадку электропроводящих резиновых подошв;
- исследование влияния материала носков на электропроводность обуви.

Объект и предмет исследования. Основными объектами исследований являются новые электропроводящие резиновые композиции и полученные на её основе электропроводящие подошвы для спецобуви.

Предметом исследования является улучшение электрофизических свойств резиновой композиции и оптимизация технологических параметров производства спецобуви с использованием токопроводящих подошвенных резин.

Основные положения, выносимые на защиту. - зависимость электропроводности резины от дозировки токопроводящего наполнителя - технического углерода П-803;

- зависимость усадки резиновых подошв от тепловой активации клеевых пленок;
- технология процесса термоактивации клеевых пленок;
- технология изготовления электропроводящей резиновой композиции, получения и применения резиновых подошв для спецобуви

Научная новизна работы.

- показана возможность получения токопроводящей резиновой композиции на основе бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30, для производства спецобуви с заданными электрофизическими свойствами;
- теоретически и экспериментально обосновано влияние токопроводящего наполнителя технического углерода П-803 на электропроводные свойства резины на основе каучука СКМС-30;
- установлено, что удельное электрическое сопротивление резины изменяется в зависимости от содержания сажи по закону третьей степени;

- установлены оптимальные параметры процессов получения и применения разработанной резиновой композиции на основе бутадиен - метилстирольного каучука СКМС-30.

Практическая ценность и эффективность работы.

- исследована возможность получения токопроводящей резиновой композиции на основе бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30, для производства спецобуви с заданными электрофизическими свойствами;

- установлено, что удельное электрическое сопротивление резины изменяется в зависимости от содержания сажи по закону третьей степени;

- установлены оптимальные параметры процессов получения и применения разработанной резиновой композиции на основе бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30 для производства спецобуви.

- разработана технология производства токопроводящих подошвенных резин для спецобуви.

- разработаны технологические параметры производства спецобуви с электрофизическими свойствами с использованием токопроводящих подошвенных резин.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научно-технической конференции « Умидли кимегарлар»-2013, ГУП «Фан ва тараккиёт». Результаты работы прошли испытания на ООО «KAFOLAT REZINA»

Публикации. По теме диссертации опубликован 3 тезис докладов.

Объем и структура работы. Магистерская диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, выводов, 55 списка цитируемой литературы, списка опубликованных работ и занимает 71 страниц машинописного текста, включая 7 рисунков и 9 таблиц.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СОЗДАНИЯ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

1.1 Резиновые смеси и изделия из них

Развитие резиновой промышленности привело к созданию резиновой обуви с основным назначением – защитить стопу человека от сырости. Создание новых сортов резин и других синтетических материалов способствовало резкому расширению ассортимента резиновой обуви.

Резина относится к «Композиционным эластомерным материалам» и отличается от других технических материалов уникальным комплексом свойств, из которых главное – высокая эластичность. Это свойство, присущее каучуку – основному компоненту резины, делают её незаменимым конструкционным материалом в современной технике

В отличие от металлов, пластмасс, дерева, кожи и других материалов резина способна к очень большим, практически полностью обратимым деформациям под действием относительно небольших нагрузок.

Эластические свойства резины сохраняются в широком интервале температур и частот деформаций, причём деформация устанавливается в относительно короткие промежутки времени. Так, при растяжении стали лучшие ее сорта сохраняют свои упругие свойства при деформациях, обычно не превышающих 1%. Эластомерная композиция же способна, не разрушаясь, без заметных остаточных деформации выдерживать многократные растяжения на 500-1000%. Благодаря этим свойствам эластомерные композиции получили название высокоэластичные. При растяжении стального бруска в два раза потребовалось бы усилие около 10^5 МПа, а для растяжения композиции на основе различных каучуков от 5 до 10,0 МПа. Широкое их применение определяется, кроме того, и рядом других ее специфических особенностей.

К резиновым композициям, применяемым для изготовления обуви и её деталей, предъявляется определенный комплекс требований в соответствии с конкретными условиями эксплуатации. Резина, как обувной материал, имеет

такие характеристики как исключительная способность к высокоэластической деформации и высокая усталостная прочность. В резине сочетаются ряд других ценных свойств: значительная износостойкость, прочность на разрыв и удар, хорошее сопротивление порезам и их разрастанию, газо-, воздухо-, водонепроницаемость, бензо- и маслостойкость, малая плотность, высокая химическая стойкость, диэлектрические свойства и высокая степень электроизоляции (определяемая проводимостью), нетоксичность и др. Это, всё ставит перед научными сотрудниками весьма сложные и интересные задачи по созданию композиционных эластомерных материалов с нужным комплексом свойств.

Резиновые смеси изготавливают смешением на специальном оборудовании в определённых соотношениях каучука, регенерата (продукта переработки отходов резины), наполнителей (технического углерода, сажи и др.), мягчителей (рубракса, канифоли, вазелина и др.), пигментов (для цветных резин, порообразователя (для пористых резин), вулканизирующих веществ (серы, ускорителей вулканизации, активаторов) и антискорчинга. Ингредиенты резин относятся к различным классам химических соединений весьма сложного строения, их содержание колеблется от долей до десятков процентов от содержания связующего.

В результате смешивания получают пластичные резиновые смеси, которые в процессе последующей тепловой обработки (формования и вулканизации в пресс-формах при нагревании) приобретают эластичность, прочность, твёрдость и ряд других свойств.

От правильного выбора связующего, типа и содержания ингредиентов зависит срок эксплуатации изделия и его стоимость. В связи с этим ниже подробно рассматриваются влияние ингредиентов на свойства композиционных эластомерных материалов - резин [1-3].

1.2 Ингредиенты и их влияние на структуру и свойства резин

В настоящее время проявляется большой интерес к электропроводящим резинам и пластикам, которые находят применение в различных отраслях промышленности, строительстве, медицине, сельском хозяйстве и в домашнем быту. Вначале электропроводящие резины применяли для предохранения от обледенения лопастей пропеллера и крыльев самолёта и решения некоторых проблем, связанных с высокими полетами; впоследствии такие резины стали широко применять для покрытий полов и изготовления изделий, способных отводить в землю опасные электростатические напряжения. Эти резины получили название антистатических.

Наиболее часто встречающиеся практические резиновые смеси для производства подошв обуви методом прессовой горячей вулканизации составляют из компонентов представленных в таблице 1. Поскольку знание основных механизмов взаимодействия отдельных компонентов между собой обычно ещё не позволяет предсказать технологическое поведение резиновой смеси и технологические свойства резин, рецепт резиновой смеси всегда индивидуален.

Каучук и ингредиенты неодинаково влияют на антистатические свойства резин. Поскольку в каждом конкретном случае важны не все, а лишь отдельные характеристики резиновых смесей, то при составлении рецепта смеси выбирают прежде всего те ингредиенты, от которых больше всего зависят значения токопроводных характеристик.

Столетняя практика технологов резинщиков показала, что можно иметь великолепный исходный материал, например натуральный каучук, и изготавливать из него недолговечную продукцию, и можно иметь каучук с посредственными характеристиками и изготавливать из него высококачественные изделия. Многое зависит от рецептуры смеси, способов её приготовления и дальнейших процессов переработки.

Рецептура резиновых композиций (%)

Таблица 1.2.1

Ингредиенты	Чёрная	Цветная
Каучуки	27-40	35-41
Наполнители	23-32	35-40
Вулканизаторы (сера)	1,2-1,4	1,0-1,5
Ускоритель вулканизации	0,4-1,4	0,65-1,9
Регенерат	10-33	0-4
Активаторы ускорителей	2,5-4	2,0-3,5
Мягчители (пластификаторы)	2,5-16,0	4,5-20
Порообразователи	1,04-2	0,6-1,4
Пигменты и красители	-	0,8-6

По своей структуре резиновые смеси являются многофазными гетерогенными системами. Значение электропроводности данных систем зависит как от свойств отдельных компонентов, так и от количества и характера распределения в составе резины проводящего наполнителя.

Указанные в таблице 1.2.1 ингредиенты резиновых смесей могут быть разделены на три основные группы.

Первая группа – ингредиенты, входящие в состав вулканизирующих систем (вулканизирующие вещества, ускорители и активаторы вулканизации). Эти ингредиенты обуславливают перевод каучука из пластического в высокоэластическое состояние с образованием вулканизационных структур.

Вторая группа - вещества, играющие роль стабилизаторов: противостарители (защищающие резины от теплового старения), антиозонанты, противосветостарители и др., основное назначение которых – увеличение срока службы изделий.

Третья группа - ингредиенты, обеспечивающие возможность технологической переработки смесей и интенсификации основных процессов производства. К этим ингредиентам относятся ускорители пластикации, замедлители вулканизации и упомянутые выше ускорители вулканизации.

Реакцию вулканизации можно считать наиболее важным процессом в обувной технологии резин. В химическом отношении эта реакция

заключается в образовании поперечных связей, или мостиков, того или иного рода между макромолекулами. Тип мостиков, их длина, количество, приходящееся на одну молекулу (плотность поперечного сшивания), постоянство или непостоянство интервалов между ними - всё это заметно влияет на свойства вулканизата.

Существуют три типа химических связей, образующиеся при вулканизации углеводородных каучуков.

1. Вулканизация серой – связи углерод-сера. Между макромолекулами вулканизата образуются дисульфидные химические связи.

2. Вулканизация перекисями – связи углерод-углерод, свободные радикалы. $R-O-O-R-2RO^{\cdot}$. Эти связи непосредственно между углеродными атомами соседних макромолекул образуются при вулканизации карбоцепных каучуков. В качестве вулканизирующих агентов используются органические перекиси.

3. Вулканизация солями металлов. Вулканизация углеводородных каучуков, содержащих кислые, например карбоксильные, группы, осуществляется при помощи окиси двухвалентного металла или слабой соли, например: $\{-COOH \quad ZnO \quad HOOC-\} \rightarrow \{-COO-Zn^{2+}-OOC-\} + H_2O$

Вулканизирующие вещества представляют собой химически активные соединения, принимающие участие в образовании пространственной структуры вулканизатов. В процессе образования пространственной структуры с увеличением степени поперечного сшивания происходит уменьшение среднечисловых (M_c) отрезков цепей полимера и соответственно увеличение количество поперечных связей в единице объема вулканизата v).

С изменением степени поперечного сшивания происходит постепенное изменение свойств вулканизатов. Равновесный модуль с увеличением густоты вулканизационной сетки и в соответствии с молекулярно-кинетической теорией эластичности растет прямо пропорционально числу попе-

речных связей или обратно пропорционально средней молекулярной массе отрезков цепи между узлами пространственной сетки вулканизата .

Изменение твердости и прочностных характеристик вулканизатов зависит от многих факторов. Так, при вулканизации каучуков серой в зависимости от содержания присоединенной серы, а значит и от густоты вулканизационной сетки, сначала до содержания связанной серы около 5 мас.ч. происходит увеличение прочности при растяжении вулканизатов. Такой вулканизат имеет свойства мягкой резины. При дальнейшем увеличении содержания связанной серы до 10 мас.ч. прочность вулканизатов снижается, материал становится жестким, кожеподобным. Если содержание связанной серы еще больше увеличить, то прочность вулканизата снова возрастает и он превратится в твердый эбонит. Это объясняется тем, что при достижении определенной степени сшивания расстояние между некоторыми узлами в результате неравномерности сшивания становится слишком малым, что затрудняет ориентацию молекулярных цепей при растяжении. Это приводит к локальным перенапряжениям, следовательно, к разрыву цепей в этих местах. Дальнейшее увеличение прочности связи с переходом от высокоэластической деформации к упругой и прочность в этом случае будет обусловлена чисто химическими связями. [4-6].

Для получения резин с заданным комплексом свойств необходимо обеспечить определенную степень поперечного сшивания эластомеров путем введения в композиции определенного количества вулканизирующих веществ. При этом число образовавшихся поперечных связей будет зависеть от природы каучука, природы и содержания вулканизирующего вещества, условий вулканизации.

Каучуки. Все полимеры, используемые в качестве основного плёнообразующегося ингредиента, по своему происхождению подразделяются на природные, искусственные и синтетические, а в резиновых смесях являются каучуки.

В производстве обуви используется широкий ассортимент каучуков. Для изготовления резин специального назначения выпускаются эластомеры, вулканизаты которых отличаются какими-либо экстраординарными свойствами: повышенной масло- и бензостойкостью, термостойкостью, высоким сопротивлением истиранию, исключительной стойкостью к агрессивным средам, газонепроницаемостью, электропроводностью и т.д. [25-27]. К таким эластомерам, получившим название каучуков специального назначения, относятся полихлоропреновые, бутилкаучук, фторкаучуки, кремнийорганические эластомеры – силиконы, тиоколы, уретановые эластомеры и некоторые другие синтетические эластомеры.

Наряду с натуральным каучуком, а фактически в больших масштабах, чем натуральный, в производстве обуви методом прессовой вулканизации применяются синтетические каучуки: изопреновые, бутадиеновые, бутадиенстирольные.

Возможно использование и других видов каучуков: бутилкаучука, полиизобутилена - для модифицирования технологических свойств резиновых смесей; бутадиен нитрольных и полихлоропреновых – для повышения стойкости резин к агрессивным средам, полиуретановых – для повышения износостойкости резин. Синтетические изопреновые каучука (СКИ-1, СКИ-3) по прочности незначительно уступают натуральным, но более пластичны и не требуют предварительной пластикации.

Из бутадиеновых применение находят каучуки регулярной структуры СКД-1, СКД-11. Они имеют повышенную стойкость к истиранию, но сравнительно плохо обрабатываются. Применяются в смесях с НК и СКИ-3 или бутадиен-стирольными каучуками. Бутадиен-стирольные (СКС) и бутадиен-метилстирольные (СКМС) каучуки, наиболее широко применяемые эластомеры для резинового низа и в целом для резиновой обуви. Их смеси с активными наполнителями (техническим углеродом, белой сажей) по прочностным свойствам не уступают резинам на основе НК. Они обладают хорошей текучестью (применяются также для литья). Существует много

марок этих каучуков, различающихся содержанием стирольных звеньев в цепи, а также особенностями изготовления. С увеличением содержания стирольных звеньев повышается жесткость этих каучуков, уменьшается эластичность, морозостойкость.

Бутадиен-стирольные каучуки чаще всего применяются в комбинации с СКИ-3, СКД, НК, а также с другими каучуками. Смеси каучуков БС-45 и СКД (1:1) эффективны для получения пористых, а также кожеподобных подошвенных резин.

Исследованию свойств полимерных материалов, в частности и резин, посвящено ряд работ отечественных и зарубежных учёных А.Х.Юсупбекова, С.С.Нигматова, А.С.Ибадуллаева, Б.И.Сажина, В.Е.Гуля, Л.З.Шенфиля, Р.М.Левита, Д.Л.Федюкина, Н.П.Савчука, В.П.Лыбы, Б.Н.Стрельцова и т.д. Различная величина электропроводности для токопроводящих резин достигается введением в состав их электропроводящих наполнителей: ацетиленовой и печной сажи, графита, металлических порошков. Изученные подошвенные резиновые композиции на основе комбинации каучуков бутадиеновых - СКД, изопреновых - СКИ, бутадиен-стирольных - СКС с различным содержанием электропроводящих наполнителей обладают наряду с высокой износоустойчивостью сравнительно малым электросопротивлением. Содержание сажи в композициях на основе указанных каучуков изменялось от 60 до 100 вес.ч., а величина удельного электрического сопротивления была в пределах от 150 до $7 \cdot 10^5$ Ом, что значительно выше требуемого уровня для токопроводящей спецобуви на резиновой подошве, используемых в цехах по производству пиротехнических изделий.

Широкий ассортимент наполнителей и каучуков, используемых для изготовления подошвенных резин, создаёт необходимость разработки научно-обоснованных и вместе с тем простых методов оценки сравнительной активности наполнителей и их оптимальной дозировки, с тем, чтобы устранить эмпирический подход к составлению рецептур электропроводящих наполненных резин.

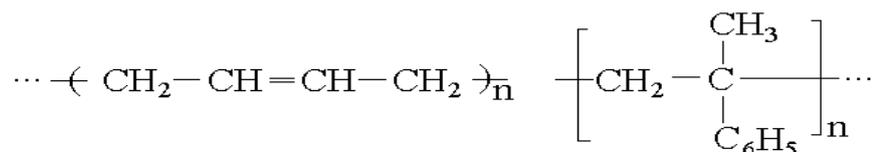
Созданием токопроводящих подошвенных резин для спецобуви работников, обслуживающих электроустройства напряжением 500 кВ и выше, вызванное неблагоприятным воздействием на организм человека электростатического поля повышенной напряжённости, занимались ряд исследователей: А.Г.Шаронова, В.М.Зеленова и др. Исследованы электропроводные свойства резин на основе комбинации каучуков СКИ-3, СКД, СКС-30АРКП, БС-45 АК, наполненных различным содержанием сажи ПМ-75 и графита, которые обладали наряду с высокой износоустойчивостью, сравнительно малым электросопротивлением от 150 до $7 \cdot 10^5$ Ом. Однако электрическое сопротивление исследованных резин не отвечает требованиям электрического искробезопасности [7-9].

Для разработки электропроводящей резиновой композиции практический интерес представлял серийно выпускаемый метил-стирольный каучук СКМС-30, отличающийся по своим технологическим и техническим характеристикам от ранее используемых каучуков для производства токопроводящих резин.

Бутадиен (дивинил)-стирольные (СКС) и бутадиен (дивинил)- метилстирольные (СКМС) каучуки получают радикальной полимеризацией исходных мономеров в водных эмульсиях .

Исходными мономерами для синтеза бутадиен-метилстирольных каучуков служат – бутадиен 1,3 и α - метилстирол. Молекулы СКМС состоят из нерегулярно чередующихся звеньев бутадиена и метилстирола и имеет следующую структурную формулу.

(1.2.1)



СКС и СКМС являются наиболее распространёнными синтетическими каучуками общего назначения и вырабатываются в широком ассортименте, обеспечивающим возможность изготовления высококачественных резиновых

изделий различного назначения. Каучук с низким (10-30%) содержанием стирола характеризуется эластичностью и морозостойкостью.

СКМС не кристаллизуются при деформации, поэтому для получения вулканизатов с высокими показателями физико-механических свойств в них добавляют активные наполнители.

Наполнители. 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 полимерными 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 [10-11].

Выбор наполнителя определяется в первую очередь размером его частиц и их распределением по размерам (полидисперсностью), а также формой частиц и характером их упаковки.

Деление частиц на классы достаточно произвольно и основано на различии в площади поверхности частиц. Эта классификация учитывает две основные характеристики дисперсных наполнителей – размеры частиц и площадь их поверхности, которые могут быть реально измерены и поэтому служат основой для систематизации наполнителей по их назначению. Размер частиц наполнителя имеет решающее значение в усилении, при условии, что другие факторы, влияющие на усиление – поверхностное натяжение на

границе раздела каучук-наполнитель, форма частиц наполнителя и распределение частиц наполнителя в композиции, остаются постоянными. Форма частиц большинства наполнителей различаются чрезвычайно сильно и, не может быть строго охарактеризована. Поэтому только размеры частиц и площадь их поверхности могут служить основой для классификации наполнителей и оценки их влияния на свойства систем полимер-наполнитель.

Наполнители полимерных смесей обычно представляют собой довольно тонкие порошки, что позволяет достаточно равномерно распределить частицы наполнителя в полимере. При этом полноценное использование поверхности наполнителя возможно только в том случае, когда каждая частица наполнителя будет окружена пленкой каучука [12].

Из многочисленных работ известно, что для оценки качества наполнителя, с точки зрения его дисперсности, важным является удельная поверхность наполнителя. Этот параметр наполнителей полимерных композиций потенциально характеризует число возможных контактов частиц наполнителя с полимером, наличие таких контактов – обязательное условие проявления усиливающего эффекта.

Наполнитель, ее поверхность, является тем местом, где преимущественно и растет полимерная фаза, полимерные кристаллы. Именно в этом заключается организующая, структурообразующая роль частиц наполнителя.

Активные и пассивные наполнители являются одними из основных ингредиентов резиновых смесей для любых методов переработки (литья под давлением, прессовой вулканизации и др.).

Активные наполнители улучшают физико-механические свойства резин. Неактивные наполнители – удешевляют резину. В качестве активных наполнителей черных резин используют различные виды технического углерода – сажи (ламповая, канальная, печная), а для цветных резин – разные виды белой сажи (аэросил, ультрасил и бесколлоидная кремневая кислота).

В работе показано, что увеличение дисперсности таких неактивных наполнителей как мел и каолин, приводит к повышению их активности. При наполнении каучука СКС-30, мелом удельная геометрическая поверхность составляет $4,6 \text{ м}^2/\text{г}$, прочность резин на разрыв в оптимуме наполнения достигает $2,3 \text{ Мпа}$, а при увеличении удельной геометрической поверхности до $18,5 \text{ м}^2/\text{г}$ прочность резин возрастает до $6,0 \text{ МПа}$ [13].

Технологические характеристики наполнителей резин зависят также от формы частиц и конфигурации агрегатов, т.е. так называемой структурности. Известно, что активные наполнители обладают первичной и вторичной структурой. Первичная структура образуется в процессе получения сажи, когда отдельные частицы сталкиваясь друг с другом, сплавляются с образованием цепочек. Наличие первичных агрегатов, их размер и форма обуславливает свойства наполнителя, называемое структурностью, или первичной структурой наполнителя. Первичные агрегаты сажи имеют линейно-цепочечную или разветвленно-цепочечную форму. Роль первичной структуры наполнителя в резиновых смесях определяет та её часть, которая не разрушается при обработке (перемешивании, уплотнении, грануляции, а также при транспортировке) и при введении в резиновую смесь. Эта часть первичной структуры сажи оказывает влияние на технологические свойства невулканизованных смесей и на такие показатели вулканизатов как модуль, твердость, эластичность. Влияние первичной структуры наполнителя на смешение и технологические свойства смесей противоположно влиянию дисперсности. Высоко дисперсные сажи затрудняют смешение и ухудшают технологичность смешения.

В работах [14-15]. достаточно подробно изучены общие вопросы усиления, тип наполнителей, взаимодействие в системе каучук-наполнитель, влияние на эффект усиления количества и структурных характеристик наполнителей: размера площади поверхности формы и структуры частиц, активности и шероховатости поверхности, влияние наполнителей на тип и

плотность, образующихся при вулканизации поперечных связей, механизм усиления.

При взаимодействии каучука с частицами наполнителя, решающую роль при усилении резин играет величина и форма частиц, а также структура поверхности наполнителя. При этом, эффективное влияние может быть результатом как физического, так и химического взаимодействия частиц наполнителя с каучуком .

В течение многих лет 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 [16-18].

Таким образом, существует несомненная связь между свойствами функциональных групп на поверхности, и процессами, происходящими в полимерах, однако, количественная закономерность не установлена.

Традиционно увеличение электропроводности резиновых подошв достигается введением в состав их электропроводящих наполнителей ацетиленовой сажи, металлических порошков, графита. С целью получения высококачественных материалов в ряде случаев рекомендуется использовать графито-сажевую смесь. Графит, помимо повышения электро- и теплопроводности материала, улучшает технологические свойства резиновых

смесей, что важно в случае применения жёстких типов саж, таких, как ацетиленовая.

Различная величина электропроводности для электропроводящих резин достигается введением в их состав электропроводящих наполнителей. В работе [10] исследована электропроводность резин на основе каучука СКИ-3 с различной степенью наполнения ацетиленовой сажей. Однако эта композиция не отвечает поставленным выше требованиям электропроводности резины. Недостаток этого материала недостаточная электропроводность, большая его плотность и удовлетворительные технические свойства.

В целях повышения электропроводных свойств резин практический интерес представляет технический углерод П-803. Согласно принятой классификации [буква П – означает печной способ производства сажи.

Усиливающие свойства саж определяются главным образом величиной и энергией поверхности частиц, первичной структурой и химическим составом поверхностного слоя. Сажи с малым размером частиц (высокодисперсные сажи) при введении в резиновую смесь образуют более развитую поверхность контакта с каучуком, чем сажи с более крупными частицами (низкодисперсные сажи). Удельная энергия поверхности, как правило, также больше у высокодисперсных саж. Поэтому активность саж как усилителей возрастает с увеличением дисперсности: высокодисперсные сажи сообщают вулканизатам высокую прочность на разрыв и раздир, высокую износостойкость [11].

Сажи с высокоразвитой первичной структурой значительно лучше распределяются в каучуках, улучшают обрабатываемость смесей на оборудовании, уменьшают их усадку. Вулканизатам такие сажи сообщают повышенные модуль, твёрдость и гистерезисные потери.

Таким образом, влияние саж на химические процессы, протекающие в производстве и при эксплуатации резин, определяются химической природой их поверхности.

Ускорители вулканизации – это органические вещества, сокращающие время вулканизации. Некоторые ускорители одновременно являются вулканизирующими веществами. Так, например, тиурамы, и полисульфидные ускорители при температуре вулканизации могут вулканизовать некоторые каучуки без применения элементарной серы. Активность большинства ускорителей повышается при введении оксидов металлов, стеариновой кислоты и др.

Ускорители вулканизации для одного вида каучука, могут полностью утратить свойства ускорителей и играть иную роль в композициях на основе другого каучука. Например, дибензотиазолилдисульфид, являясь ускорителем вулканизации натурального и бутадиен-стирольных каучуков, служит замедлителем подвулканизации и пластификатором для наирита. [19].

Применение органических ускорителей внесло самые существенные изменения в процесс вулканизации каучука. Они значительно улучшают технические свойства вулканизатов, повышают сопротивляемость резиновых изделий старению, создают возможность получения однородных массивных изделий, сокращают продолжительность вулканизации, в результате чего в несколько раз уменьшается число оборудований и расход энергии, увеличивается производительность труда.

Для обувных резиновых смесей применяют ультраускорители- тиурам, диметилтиокарбамат цинка (цимат); высокоактивные ускорители- тиазолы (каптакс, альтакс); среднеактивные ускорители – дифенилгуанидин (ДФГ) сульфенамиды (Ц, БТ, М, сантокюр);

Активаторы вулканизации – это вещества, в присутствии которых ускорители вулканизации проявляют наибольшую активность. Основная роль активаторов состоит в том, что они увеличивают эффект

структурирования. Установлено, что при одном и том же количестве прореагировавшего с каучуком вулканизирующего вещества (серы) при вулканизации резиновых смесей в присутствии окислов металлов образуется больше поперечных связей, чем без окислов. Характер действия активаторов зависит от типа каучука, примененных ускорителей, наполнителей и температуры вулканизации. Влияние активаторов на структуру вулканизатов и соответственно на физические, механические и эксплуатационные свойства вулканизатов разнообразно. В присутствии оксида цинка при вулканизации резиновой смеси всегда образуются цинковые соли ускорителей и сульфид цинка. Получаемые вулканизаты характеризуются более высокими физико-механическими показателями: прочностью, сопротивлением раздиру и динамической выносливостью, скорость же присоединения серы возрастает незначительно. Установлено, что в присутствии активаторов увеличивается концентрация поперечных связей при одном и том же количеством связанной серы. Это свидетельствует об увеличении доли межмолекулярных и уменьшение доли внутри молекулярных связей. [20].

Одним из важнейших методов модификации эластомеров является пластификация. Пластификаторы вводят в эластомеры с целью повышения их эластичности или пластичности при переработке и эксплуатации. При пластификации каучуков изменяются температуры стеклования, определяющие переработку смесей, а также эластические и другие свойства вулканизатов.

В связи с понижением вязкости при введении пластификаторов уменьшаются затраты энергии при смешении каучуков с ингредиентами и при формировании резиновых смесей, снижается температура переработки и, следовательно, уменьшается опасность преждевременной вулканизации. Кроме того, уменьшение вязкости резиновой смеси позволяет увеличивать содержание в ней наполнителей и, таким образом, снижать ее себестоимость [21-22].

Введение пластификаторов существенно изменяет свойства вулканизатов и в некоторых случаях позволяет увеличивать их динамическую выносливость, сопротивление различным видам старения, стойкость к набуханию в воде, негорючесть и др., в то же время при введении пластификаторов, практически во всех случаях, снижаются прочностные свойства, напряжения при удлинении и твердость резины.

Для обувных резин применяется широкий ассортимент пластификаторов различного происхождения. Продукты переработки нефти (вазелиновое масло, парафин и др.), вещества растительного и животного происхождения (канифоль, сосновая смола и др.), синтетические пластификаторы (сложные эфиры-дибутил, диоктилфталат), инден-кумароновые смолы и др.

Работоспособность многих типов резино-технических изделий зависит не только от объемных свойств резин и их изменения в процессе старения, но также от состояния поверхности изделий и подверженности её изменениям под действием внешних факторов. Во всех случаях разрушение начинается с поверхности и оно является тем “узким местом”, воздействием на которое с помощью модификации можно значительно увеличить работоспособность изделия, не изменяя его основного объема.

Методы модификации можно классифицировать в соответствии с природой воздействия: механические, физические и химические [23-25].

Рассматривая методы обработки поверхности резин, приводящих к их химической модификации, необходимо отметить, что на вступающей в реакцию с модификатором поверхности находятся не только каучук и наполнитель, но переменные количества антиоксидантов, пластификаторов, продуктов превращения вулканизирующих агентов, которые также могут вступать в реакции с модификаторами. Под влиянием влаги, воздуха, температуры, следов ПАВ происходит перераспределение низкомолекулярных компонентов на поверхности и в объеме, для объяснения которого необходимо привлечение коллоидно-химических представлений. К

сожалению, еще очень мало известно о диффузии растворимых и нерастворимых в каучуке компонентов резин при хранении и эксплуатации.

Из методов поверхностной модификации наибольшее развитие получили методы, приводящие к повышению адгезионных свойств, вследствие образования на поверхности слоя, содержащего различные полярные и реакционно-способные группы. К ним относятся: обработка различными органическими соединениями, галогенирование, обработка окислительными системами, радиационно-химическая и прививочная модификации, обработка в плазме газового разряда и др. Важность проблемы химической модификации поверхности резин подчеркивается тем, что правильная подготовка поверхности обычно устраняет влияние рецептурных факторов и позволяет пойти по пути универсализации клеев, обеспечивая высокопрочное крепление.

Для стимулирования химических реакций на поверхности резин широко применяют различные физические методы модификации: фотохимический – с помощью УФ – излучения, плазмохимический – в газовом разряде и радиационно-химический. При этом на поверхности резин происходят окислительные процессы с помощью кислорода воздуха, и тем самым увеличивается их адгезионная активность, или прививка к ним различных реакционно-способных соединений и мономеров. [26-28].

На эти процессы значительно влияют различные рецептурные факторы резин, что еще недостаточно изучено.

Таким образом, разработка и применение токопроводящих резин неизбежно связано с необходимостью обеспечения заданных технологических свойств резин. Увеличение электропроводности резиновых подошв достигается введением в состав их электропроводящих наполнителей. Уровень этих свойств зависит от состава резиновых смесей. Создание резин отвечающих повышенными токопроводным свойствами и оптимальными технологическими режимами переработки является важнейшей задачей.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей

Структурные характеристики вулканизатов исследовали методом набухания, экстрагированием на аппарате Сокслета. Из резиновой пластины вырезают 4 образца и взвешивают первоначальную массу m_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 см^3 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_3 в % находят по формуле:

$$A_3 = (m_0 - m_a / m_0) \cdot 100 \quad (2.1.1)$$

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

$$S = (m_a - m_\beta / m_a) \cdot 100 \quad (2.1.2)$$

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

$$d = m_n - m_a / m_n \quad (2.1.3)$$

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:

$$S = (0,0003206(V-V_1)/G) \cdot 100 \quad (2.1.4)$$

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 [29]

2.2. 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 .

В таблице 2.2. приведены пять категорий размеров агломератов и семь классов оценки степени диспергирования технического углерода. Ширина полосы каждой последующей категории размеров агломератов в $\sqrt{3}$ раза больше предыдущей категории: ширина полосы каждого последующего класса оценки степени диспергирования в 3 раз больше предыдущего. Параметры категорий размеров агломератов и классов оценки степени диспергирования приведены в таблице 3. – 4. [30-35]

Параметры категорий размеров агломератов.

Таблица 2.2

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

Параметры классов оценки степени диспергирования

Таблица 2.3.

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

2.3. 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 125^0C .

Исследования проводились на модельных смесях при следующих условиях: скорость вращения роторов (пэ)-30 об/мин, температура камеры термостата 90^0C , объем заполнения камеры $7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$.

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.

$$\lambda = 2 (M_6 - M_m) / M_6 - M_m \quad (2.3.1)$$

Пластифицируемость – отношение значения наибольшего момента к наименьшему.

$$M_6 / M_m \quad (2.3.2)$$

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

$$M_{отн} = M_{макс} - M_{кр}^3 / M_{кр} \cdot 100 \quad (2.3.3)$$

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

$$V_{пл} = M_{макс} - M_{cp} / \tau \cdot 60 \quad (2.3.4)$$

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. [36]

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

$$S = h_0 - h_1 / h_0 + h_2 \quad (2.4.1)$$

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

$$R = h_0 - h_2 / h_0 - h_1 \quad (2.4.2)$$

Пластичность P определяется как условная величина:

$$P = SR = h_0 - h_2 / h_0 + h_1 \quad (2.4.3)$$

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 ($P = 0,5$).

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 течении 10 с образца диаметром 10 мм и высотой $h_0 = 10$ мм до высоты $h_1 = 4$ мм между дисками диаметром 10 мм. Прогревание образца перед сжатием в течение 20 минут и последующее сжатие производят при температуре 80°C . Для определения эластического восстановления (ЭД) и остаточной деформации образец после сжатия разгружают и через 30 с измеряют его высоту (h_2).

2.5. 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.

Определение плотности резины. 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 ρ вычисляют с точностью до 0,01 по формуле:

$$\rho = (G - G_2 / G - G_1) \times \rho_0 \quad (2.5.1)$$

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.

2.6. Определение технических показателей вулканизатов

Определение физико-механических и динамических показателей вулканизатов проводили в соответствии с ГОСТами: Твердость по Шору-А ГОСТ 263-73; Сопротивление раздиру (P_a) по ГОСТ 263-73; Упругопрочностные свойства при растяжении, условная прочность (f_p), относительное удлинение ($E_{отн}$) и остаточное удлинение ($E_{ост}$) по ГОСТ 270-75.

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. [37-40]

Определение остаточной деформации при сжатии в условиях постоянной деформации согласно стандарта СЭВ 1217-78; испытание резин при многократном растяжении при постоянной деформации проводятся по ГОСТ 261-74.

Остаточную деформацию, усталостную выносливость при многократном сжатии оценивали по ГОСТ 248-75; эластичность по отскоку определяли на приборе типа Шоба по ГОСТ6950-73

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Создания эффективных электропроводящих резиновых смесей и изделий

Производители обуви во всём мире стремятся к производству комфортной обуви. Создание высококачественной обуви специального назначения, в частности токопроводящей обуви, базируется на комплексе требований к различным характеристикам, регламентирующим степень соответствия её условиям вида деятельности (эргономические, гигиенические, эстетические)

Имеются два вида проводящей обуви: антистатическая (в том числе для работы со взрывчатыми веществами) и обувь для защиты от электрических полей. Существует традиционная по конструкции верха спецобувь, подразделяющаяся на два основных вида – сапоги и ботинки, которая в полной мере не удовлетворяет современным требованиям потребителей. Существующая на сегодняшний день токопроводящая спецобувь отличается сложностью конструкции за счёт использования различных токопроводящих элементов, подошвенных материалов с высокой удельной плотностью, приводящих к производству тяжёлой по весу обуви и отрицательно сказывающихся на эксплуатационных свойствах последней .

Широкое использование полимерных материалов в технике и быту способствовало интенсивному исследованию явления статической электризации, разработке методов борьбы с возникновением зарядов статического электричества или способов существенного снижения их величины [41-45].

С давних пор ещё опытами Гальвани показано, что электричество влияет на живой организм. Но до настоящего времени общепринятой теории статической элетризации тел, или образования статического электричества, нет. Разные исследователи неодинаково объясняют этот процесс. В общем виде его представляют как процесс образования положительных или

отрицательных зарядов, возникающих в результате механического воздействия тел друг на друга: твёрдых тел, жидкого и твёрдого, газа и твёрдой и жидкой поверхности. Возникающую при контакте поверхностей разность потенциалов многие исследователи считают основной причиной образования электрического трения, которое широко распространено в окружающей человека среде. Кроме того, и тело человека является источником возникновения статических зарядов, образующихся при трении о него одежды и обуви. При этом величина заряда, которая может накапливаться при движении, значительно зависит от влажности окружающей среды и поверхности кожи человека. Считают, что статическое электричество присуще в большей степени диэлектрикам, которые в зависимости от структуры и химического состава заряжаются преимущественно зарядами одного знака (например, резина всегда электризуется отрицательно). Разность потенциалов между двумя участками тела или материала обуславливает появление тока, что характеризует электропроводность материала и тела .

Ранее проведённые исследования показали, что для обеспечения полного стекания электрического заряда с тела человека верхний предел сопротивления для токопроводящей обуви на резиновой подошве не должен превышать $1,5 \cdot 10^5 \text{ Ом}$.

На предприятиях широко используют и получают в больших количествах вещества и материалы, обладающие диэлектрическими свойствами, что способствует возникновению зарядов статического электричества.

На диэлектриках электрические заряды удерживаются продолжительное время, вследствие чего они получили название статического электричества. [46-49].

Процесс возникновения и накопления электрических зарядов в веществах называют электризацией.

Для многих изделий верхний предел сопротивления, обеспечивающий стекание зарядов, составляет 10^6 - 10^8 Ом. Однако для некоторых изделий, например медицинского назначения, высокая электропроводность недопустима, поскольку она может привести к несчастному случаю. В связи с этим для таких изделий устанавливают также нижний предел сопротивления, составляющий 10^4 - 10^5 Ом. Изделия, имеющие нижний предел сопротивления и отвечающие упомянутому требованию безопасности, обычно называют антистатическими, а изделия, не имеющие нижнего предела – электропроводящими.

Международными стандартами ИСО 2882-79, ИСО 2024-72(А) определен верхний предел сопротивления для проводящей резиновой обуви, предназначенной для работы со взрывчатыми веществами, равный $1,5 \cdot 10^5$ Ом. Нижний предел не установлен, так как обувь предполагается использовать в тех случаях, когда возможность электрического удара из-за неисправности электроприборов полностью исключена. Для обеспечения полного стекания электрического заряда с одежды, объёмное сопротивление резиновой подошвы не должно превышать $3 \cdot 10^3$ Ом·см. [51]. Необходимо регулярно через небольшие промежутки времени проверять сопротивление обуви. Обувь должна иметь маркировку в виде красного заднего наружного ремня и красной резиновой этикетки с надписями «электропроводящая» и «испытывать регулярно».

Ранее проведённые исследования показали, что для обеспечения полного стекания электрического заряда с тела человека верхний предел сопротивления для токопроводящей обуви на резиновой подошве не должен превышать $1,5 \cdot 10^5$ Ом. Дальнейшие исследования в данной работе направлены на разработку токопроводящей резиновой композиции, отвечающей поставленным требованиям.

Первая группа показателей характеризует склонность материалов к генерации и накоплению зарядов на своей поверхности. Степень электризации материалов оценивается по поверхностной плотности зарядов

(σ , Кл\м²) и ЭСП - напряжённости электростатического поля ($E_{эсп}$, В\см). Для практических целей определяется также полярность возникающих зарядов («+», «-»).

Вторая исследуемая группа показателей определяет способность материалов рассеивать (отводить) электрические заряды, возникающие на её поверхности. Для этой цели используют такие параметры, как удельное объёмное (ρ_v , Ом·см) и поверхностное (ρ_s , Ом) электрические сопротивления, полупериод утечки зарядов ($\tau_{0,5}$, с).

С целью снижения интенсивности накопления электростатических зарядов и устранения отрицательных их проявлений разработан комплекс защитных мер, предложены и испытаны антистатическая обувь, одежда (фартук), браслет и перчатки [52].

Для сравнительной оценки эффективности применения специальной кожаной обуви с подошвой из антистатической резины [92-93,101] авторами были взяты образцы серийно изготавливаемой обуви из пористой резины марки ВШ и кожвалона клеевого метода крепления. В качестве покрытий пола (ковриков) применены ПВХ-линолеум, диэлектрическую и электропроводящую резину. Исследования проведены на операции выравнивания резиновых пластин по толщине.

Проведенными испытаниями показано (табл.3.1.1.), что использование обуви на подошве из различных материалов приводит к неодинаковой электризации человека.

Значения показателя электризации человека в зависимости от материала подошвы и покрытия пола

Таблица 3.1.1

Материал подошвы	Среднее значение потенциала человека, кВ, при покрытии пола		
	ПВХ - линолеум	диэлектрическая резина	электропроводящий материал
Пористая резина марки ВШ	10,6±0,5	9,4±0,8	8,9±0,5
Кожвалон	9,5±0,4	8,2±0,3	7,1±0,5
Антистатическая резина	8,4±0,3	8,0±0,5	0

Так, при эксплуатации подошв обуви и покрытий пола из высокодиэлектрического материала потенциал заряда на теле человека составлял 7,1-10,5кВ. Только в случае совместного применения антистатической обуви и электропроводящих покрытий полов накопления зарядов на теле человека не наблюдается].

Таким образом, токопроводящая обувь, используемая в цехах по производству взрывчатых веществ, не имеющая нижний предел сопротивления, должна иметь верхний её предел равный $1,5 \cdot 10^5 \text{ Ом}$ и удельное объёмное сопротивление не должно превышать $3 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Поверхность пола, где используется эта обувь, должна быть проводящей.

Имеется большое число статей и патентов, в которых приведены данные о влиянии состава композиции, технологии ее получения и других факторов на электропроводность материалов.

Электропроводящие полимерные материалы обычно получают путём введения в высокомолекулярные диэлектрики веществ с высокой проводимостью (металлы, электропроводящие сажи, графит). Проводимость полимерных материалов, содержащие электропроводящие наполнители, зависит:

во-первых, от того, каким образом частицы наполнителя расположены друг относительно друга;

во-вторых, от контактного сопротивления между соседними частицами.

Выяснение роли каждого из этих факторов способствует правильному выбору метода изготовления композиций и технологических параметров процесса и, кроме того, помогает глубже понять механизм электропроводности. Под термином «*механизм электропроводности*» мы подразумеваем механизм переноса заряда от одной частицы наполнителя к другой. По своей структуре эти материалы являются многофазными гетерогенными системами. Их электропроводность зависит от свойств отдельных компонентов, так и от количества и характера распределения в полимере-диэлектрике проводящего наполнителя.

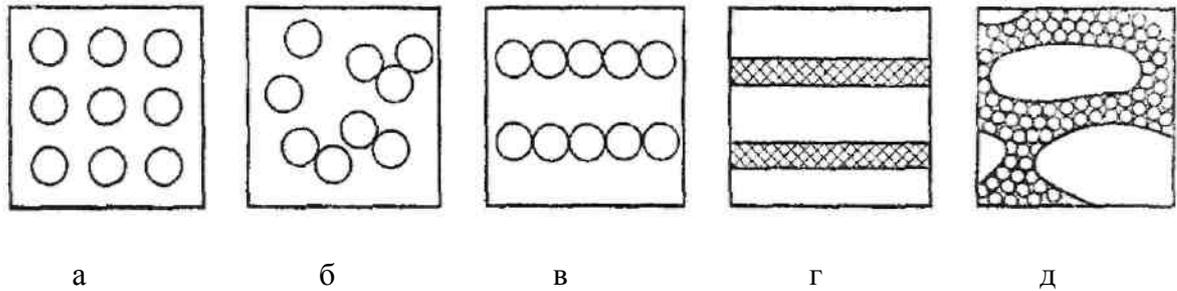
Изучению механизма саженасыщенных полимеров посвящён ряд работ отечественных и зарубежных исследователей. По этому вопросу существуют различные мнения. Одни исследователи считают, что при диспергировании сажи в полимере прохождение электрического тока осуществляется через непосредственный контакт между частицами сажи, цепочечные агрегаты. В этом случае зависимость силы тока от напряжения имеет омический характер, а зависимость проводимости от концентрации наполнителя, в соответствии с теорией предложенной Д.Балджиным и развитой в дальнейших работах В.Гуля с сотрудниками и А.Никитиным, описывается экспоненциальной зависимостью.

Проводимость реализуется главным образом за счёт эмиссии электронов через зазор между частицами, или в результате туннельного эффекта. Как показывает теория электрических контактов прохождение тока возможно не только при непосредственном соприкосновении двух проводников, но и в случае наличия между ними воздушного зазора, или плёнки диэлектрика. В зависимости от величины зазора, приложенного

напряжения и температуры, возможны различные механизмы проскока через потенциальный барьер. Сопоставление туннельного эффекта и термоэлектронной эмиссии, как двух возможных механизмов прохождения тока через зазор, свидетельствует о том, что величина тока при туннельном эффекте больше при всех значениях работы выхода и зазорах от 0,3 до 2 Нм.

По характеру распределения компонентов различают матричные системы, статистические смеси и структурированные композиции. В матричных (островковых) смесях одна фаза образует сплошную матрицу при любой концентрации этой фазы. Для статистических (ориентированных) смесей характерно хаотическое распределение компонентов без образования регулярных структур. Наконец к структурированным (слоистым) композициям относятся стеклопластики, слоистые материалы и другие системы, в которых компоненты образуют упорядоченные цепочечные, плоские или объёмные структуры. В работах Б.И.Сажина [29] отмечено, что для реальных электропроводящих композиций характерны элементы матричных систем, статистических смесей и структурированных композиций.

Структура электропроводящих композиций характеризуется также размерами и формой частиц наполнителя. Частицы наполнителя могут распределяться в пространстве между гранулами или глобулами полимера (рис.3.1.1). Все перечисленные структуры, за исключением, вероятно, матричной, встречаются в различных полимерных материалах. Матричные же являются моделями для теоретических расчётов. Примерами матричных структур являются кубическая и гексогональная плоскостные решётки, а также трёхмерные решётки: простая, кубическая, гранцентрированная кубическая и объёмно-концентрированная кубическая. При механическом диспергировании наполнителей в полимере происходит статистическое распределение частиц (рис.3.1.1), при котором среднее расстояние между частицами значительно меньше, чем в случае кубической решётки.



а-матричная, б - статистическая, в-ориентированная, г-слоистая, д-частицы находятся в пространстве между гранулами.

Рис.3.1.1 Типы структур, образуемые частицами наполнителя в полимере

Необходимо отметить, что ориентированная структура, образуемая, например, в результате ориентации ферромагнитных частиц вдоль силовых линий магнитного поля, является частным случаем предложенной Догодкиным цепочечной структуры, в которой частицы образуют трёхмерную сетку.

Существенное влияние на формирование из частиц наполнителя сетки и ее устойчивость к различным воздействиям оказывает взаимодействие наполнителя с полимером. Обозначим энергию взаимодействия кинетических единиц полимерной макромолекулы друг с другом через e_{11} , энергию взаимодействия кинетической единицы полимера с частицей наполнителя через e_{12} , а энергию взаимодействия частиц наполнителя друг с другом через e_{22} . Проводящая цепочечная структура образуется лишь в том случае, когда на части поверхности частицы соблюдается условие $e_{12} > e_{11}$, но при этом на поверхности имеются участки, для которых справедливо условие $e_{22} > e_{12}$.

Удельное сопротивление трёхмерной цепочечной структуры при объёмной концентрации, проводящей фазы $v_n < 0,3$, составляет:

$$p_v \approx 1.6 (R_k D/v_n) \quad (3.1.1)$$

где D – диаметр частиц наполнителя; R_k – контактное сопротивление между частицами; v_n – объёмная доля наполнителя.

Электропроводность матричной двухфазной системы (простой кубической решётки) можно представить в виде выражения

$$\gamma = \gamma_n \left[1 + \frac{v_n}{(1-v_n)/3 + v_n/(v_n - v_n)} \right] \quad (3.1.2)$$

а электропроводность статистической системы в следующем виде:

$$\gamma = \frac{(3v_n - 1)y_n + (3v_n - 1)y_n}{4} + \sqrt{\frac{[(3v_n - 1)y_n + (3v_n - 1)y_n]^2}{16} + \frac{y_n y_n}{2}} \quad (3.1.3)$$

где γ_n и γ_n – электропроводность полимера и наполнителя;

v_n и v_n – объёмные доли полимерной матрицы и наполнителя.

Расчёт, сделанный по приведённым уравнениям, показал, что при $v_n=0,5$ электропроводность статистической смеси в 10^7 раз превышает электропроводность матричной. Ещё большие различия имеют место при переходе к структурированным системам, в которых частицы наполнителя образуют непрерывные цепочки. Образование системы непрерывных проводящих цепочек из частиц наполнителя приводит к резкому возрастанию электропроводности.

Удельное сопротивление цепочечной системы, состоящей из частиц высокоструктурированного технического углерода, равно]:

$$p_v = p_0 d(3/2vd-1/2) \quad (3.1.4)$$

где p_0 – удельное сопротивление плотноупакованной кубической решётки;

d – плотность технического углерода в плотноупакованном состоянии;

v – удельный объём технического углерода в системе.

Важнейшей характеристикой системы полимер-наполнитель является среднее расстояние между частицами, которое, по мнению многих авторов, и определяет её электропроводность. Для сферических углеродных частиц, образующих кубическую решетку, содержание наполнителя может быть выражено через диаметр частиц и расстояние между ними:

$$s = D \left[\left(\frac{200 + c}{1,91c} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (3.1.5)$$

где s – расстояние между частицами; D – диаметр частиц;

c – содержание наполнителя, масс.ч. на 100 масс.ч. полимера.

Поскольку расчётные зазоры в случае кубической решётки оказались столь большими, что не могут объяснить полученные экспериментально низкие значения удельного сопротивления, предположили, что при введении в каучук частицы наполнителя располагаются по поверхности отдельных частиц эластомера типа гранул или глобул, внутри которых нет наполнителя.

Расчёт показывает, что с уменьшением диаметра таких глобул их суммарная поверхность увеличивается, становится больше площадь, которую должны покрыть частицы наполнителя, и соответственно возрастает расстояние между частицами. Повышение дисперсности наполнителя способствует тому, что он может покрыть большую поверхность и, таким образом, при той же площади поверхности зазоры между частицами меньше. Если размер частиц наполнителя равен 30 нм, а содержание его – 50 масс.ч., то зазор между частицами равен 1 нм при диаметре глобул 126 нм и 0,5 нм при диаметре глобул 132 нм. Из этих данных видно, что относительно большое увеличение размера каучуковой частицы (от 126 до 132 нм) вызывает уменьшение зазора между проводящими частицами в 2 раза.

Электропроводность композиций сажи с каучуком тем больше, чем более выражены в этих материалах цепочечные сажевые структуры. Эти структуры, в свою очередь, различаются по преобладающему виду контакта частиц сажи либо друг с другом, либо с каучуком. Для оценки преобладающего вида контакта используют зависимость тока от напряжения. В первом приближении эта зависимость описывается выражением:

$$I = CU^r \quad (3.1.6)$$

где I – сила электрического тока, U – электрическое напряжение,

C и r – постоянные.

Прямая пропорциональность величин I и U ($r=1$) указывает на то, что преобладающим видом контакта является непосредственное

соприкосновение частиц сажи. Отклонение от закона Ома – свидетельство преобладания контакта сажа – каучук.

Если учесть, что туннельное сопротивление является экспоненциальной функцией ширины зазора, становится ясным, что это вызовет увеличение сопротивления материала на несколько порядков. Незначительное изменение степени диспергирования приводит к значительному изменению электропроводности.

Механизм электропроводности зависит от типа электропроводящего наполнителя, его концентрации, наличия оксидных и других плёнок на поверхности частиц, способа и степени диспергирования наполнителя в полимере, от температуры и некоторых других факторов. По мнению одних исследователей, перенос заряда осуществляется по цепочкам, состоящим из частиц наполнителя, между которыми имеется непосредственный контакт. Другие считают [31], что проводимость реализуется главным образом за счёт эмиссии электронов через зазоры между частицами.

Электропроводность проводящих полимерных композиций связана с переносом электрических зарядов как в областях проводящего компонента, так и через изолирующие прослойки полимерного компонента, так и через изолирующие прослойки полимерного диэлектрика. При значительном содержании проводящего наполнителя в полимере ($\gamma_n \geq 0,1 \div 0,2$) электропроводность в данных материалах имеет электронный характер.

Как показывает теория электрических контактов, прохождение тока возможно не только при непосредственном соприкосновении двух проводников, но и тогда, когда между ними имеется воздушный зазор или плёнка диэлектрика [53-54]. В зависимости от величины зазора, приложенного напряжения и температуры возможны различные механизмы проскока электронов через потенциальный барьер, одним из которых является туннельный эффект.

Туннельный эффект представляет собой прохождение (просачивание) электронов через потенциальные барьеры. Туннельный эффект имеет квантовомеханическую природу и связан с тем, что электроны обладают волновыми свойствами.

Большинство авторов считает туннельный эффект наиболее вероятным механизмом переноса заряда в электропроводящих композициях. Туннельное сопротивление является экспоненциальной функцией ширины зазора; при величине зазора 3 Нм оно может составлять всего 10^{-8} Ом·м². Его значение зависит от диэлектрической проницаемости материала, разделяющего частицы. Чем меньше диэлектрическая проницаемость, тем ниже туннельное сопротивление. Следовательно, электропроводность композиций является структурно «чувствительной» характеристикой электропроводящих полимерных композиций, а измерения электропроводности используются для изучения характера распределения компонентов.

Таким образом, можно предположить, что протекание электрического тока в саженаполненных системах может осуществляться, в зависимости от условий, либо через непосредственный контакт между проводящими частицами, либо при их сближении до расстояний, позволяющий перескок электрона между ними за счёт термоэлектронной эмиссии или туннельного эффекта.

Исследованы электропроводные свойства резин на основе комбинации каучуков СКИ-3, СКД, СКС-30АРКП, БС-45 АК, наполненных различным содержанием сажи ПМ-75 и графита, которые обладали наряду с высокой износоустойчивостью, сравнительно малым электросопротивлением от 150 до $7 \cdot 10^5$ Ом

3.2. Исследование электрофизических свойств подошвенных материалов

Практически каждая пара обуви изготавливается с низом из синтетических материалов, безвредное и безопасное применение которых, в значительной степени зависит от правильной и всесторонней оценки их электрофизических свойств.

В данной работе проведено комплексное исследование показателей электрофизических свойств подошвенных материалов широко используемых для производства обуви в качестве подошвы.

Объёмное ($\rho_v, \text{Ом}\cdot\text{см}$) и поверхностное ($\rho_s, \text{Ом}$) сопротивление подошвенных материалов и полупериод утечки зарядов определялись по методике, описанной выше. Объёмное и поверхностное сопротивление характеризует способность материалов рассеивать (отводить) электрические заряды, возникающие на её поверхности.

Склонность материалов к генерации и накоплению зарядов на своей поверхности характеризуется степенью электризации материалов ($\sigma, \text{Кл}\cdot\text{м}^{-2}$) и ЭСП – напряжённостью электростатического поля ($E(\text{кВ}\cdot\text{м})$). Для практических целей определяли также полярность возникающих при трении материалов зарядов («+», «-»).

Подготовку и испытания образцов выполняли в соответствии с ГОСТ 25937-83 при относительной влажности воздуха $63\pm 2\%$ и температуре $20\pm 2^\circ\text{C}$.

В таблице 3.2.1. и 3.2.2. и на рисунках 3.2.1. и 3.2.2. представлены результаты исследований электрофизических свойств подошвенных материалов, широко используемых при производстве обуви.

Электрические сопротивления подошвенных материалов.

Таблица 3.2.1.

Наименование материала	Плотность материала кг\м ³	Удельные сопротивления	
		объёмное $\rho_v, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	поверхностное $\rho_s, \text{ Ом}$
Кожа хромового дубления	1,4±0,25	4,0·10 ¹⁰	4,6·10 ¹⁰
Полиуретан	0,9±0,3	5,6·10 ¹⁰	2,0·10 ¹⁰
ТЭП «Тэпогран» марки «С»	1±0,1	1,8·10 ¹¹	8,4·10 ¹¹
Термоэластопласт	0,97÷1,07	1,3·10 ¹¹	7,2·10 ¹¹
Резина СКМС-30	1,01±0,15	2,3·10 ¹³	6,2·10 ¹²
Резина СКИ-3	1,02±0,15	2,5·10 ¹³	1,8·10 ¹³
Резина «Кожвалон»	1,03±0,12	3,8·10 ¹⁴	2,7·10 ¹⁴
Резина «Мипора»	0,4±1,0	6,3·10 ¹⁴	6,5·10 ¹⁴
ПВХ «Винилан» марки В»	1,2±0,1	2,4·10 ¹⁵	5,9·10 ¹⁵
Пористая резина марки ВШ	0,43±0,07	5,8·10 ¹⁵	5,4·10 ¹⁵
Резина «Малыш»	0,6±0,1	6,9·10 ¹⁵	5,7·10 ¹⁵
Резина «Порокреп»	0, 5±0,1	7,1·10 ¹⁵	5,8·10 ¹⁵

Приведённые данные в таблице 3.2.1 свидетельствуют, что обувные материалы характеризуются широким диапазоном удельных электрических сопротивлений (от 10¹⁰ до 10¹⁵ Ом·см, Ом), значительные изменения которых связаны с отличием физико-химической структуры и химического состава материалов. Так, наименьшее значение удельных сопротивлений характерно для натуральной кожи и полиуретана (10¹⁰ Ом·см). Наиболее высокое электрическое сопротивление имеют пористые резины и ПВХ ($\rho_v=10^{14}\div 10^{15}$ Ом·см). Промежуточное место по величине электропроводности занимают термоэластопласты (10¹¹ Ом·см). [54-55].

Электрофизические свойства подошвенных материалов при трении

Таблица 3.2.2.

Наименование материала	Напряжённость ЭСП $E(\kappa B/m)$, полупериод утечки зарядов $\tau_{0,5}$ сек и знак зарядов («+», «-» »)								
	синтетический ковёр			линолеум ПВХ			паркетный пол		
	E	$\tau_{0,5}$	+, -	E	$\tau_{0,5}$	+, -	E	$\tau_{0,5}$	+, -
Кожа хромового дубления	26	2"	-	32	2"	+	5	1"	-
Полиуретан	62	4"	-	63	5"	+	16	3"	-
Термоэластопласт	108	7"	-	88	9"	+	30	6"	-
ТЭП «Тэпогран» марки «С»	150	11"	-	96	4"	+	36	7"	-
ПВХ «Винилан» марки «В»	156	21"	-	132	22"	+	29	18"	-
Резина «Мипора»	240	54´	-	274	61´	+	40	21´	-
Резина СКМС-30	250	50´	-	240	53´	+	38	12´	-
Резина СКИ-3	255	48´	-	250	41´	+	43	13´	-
Резина «Кожвалон»	288	51´	-	260	47´	+	49	15´	-
Пористая резина марки ВШ	305	74´	-	265	65´	+	42	28´	-
Резина «Малыш»	312	86´	-	292	90´	+	58	36´	-
Резина «Порокреп»	330	91´	-	300	72´	+	65	39´	-

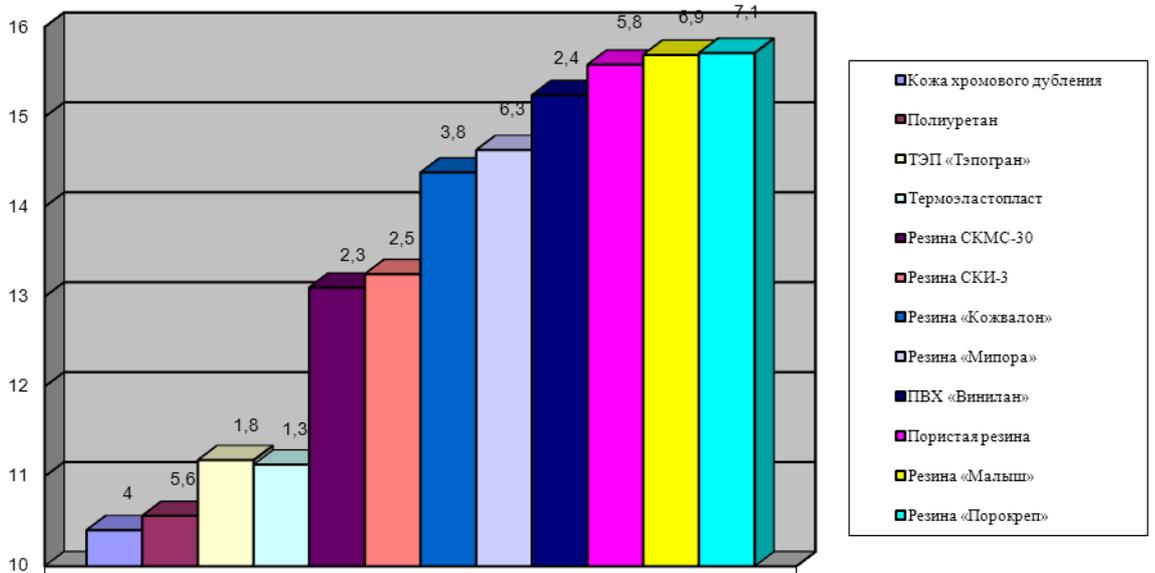


Рис. 3.2.1. Удельные объёмные $\rho_v, \text{Ом}\cdot\text{см}$ сопротивления подошвенных материалов.

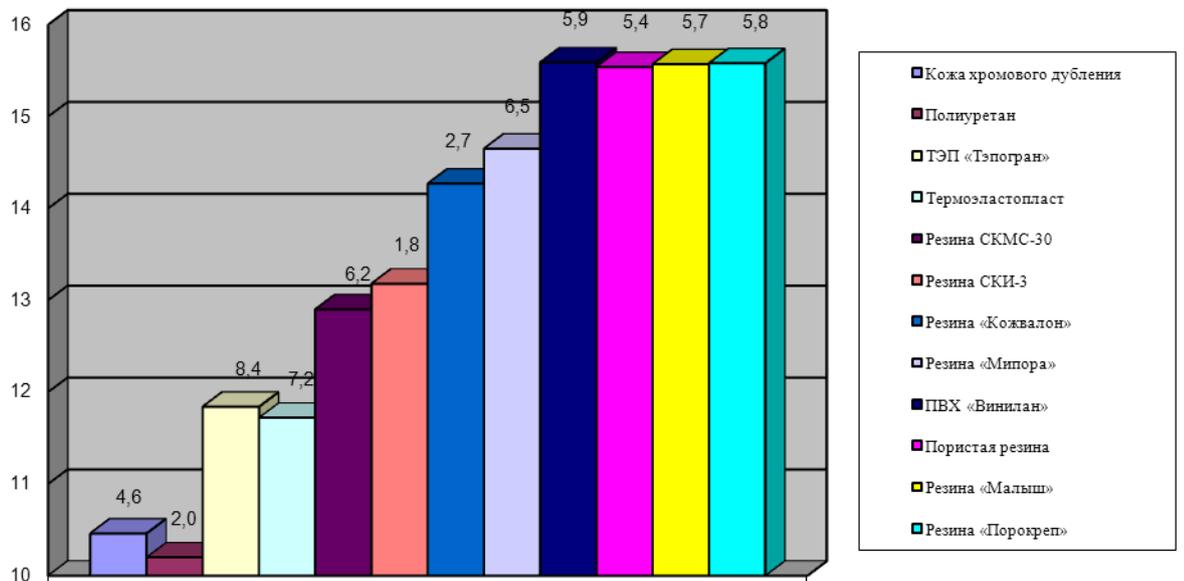


Рис. 3.2.2. Удельные поверхностное, $\rho_s, \text{Ом}$ сопротивления подошвенных материалов

В соответствии с принятой классификацией электротехнических материалов все твёрдые вещества при нормальных условиях, имеющих объёмное электрическое сопротивление ρ_v в пределах $10^7 \div 10^{17} \text{Ом}\cdot\text{м}$, относятся к классу диэлектриков. Учитывая результаты испытаний, все

изученные обувные материалы можно условно считать диэлектриками и они способны электризоваться. Однако известно, что даже лучшие изоляторы имеют некоторую конечную проводимость и поэтому заряды могут в них медленно перемещаться. Подтверждением вышесказанного есть результаты изучения времени стекания зарядов на половину первоначальной величины ($\tau_{0,5}$, с) от максимального уровня их накопления (E , кВ/м).

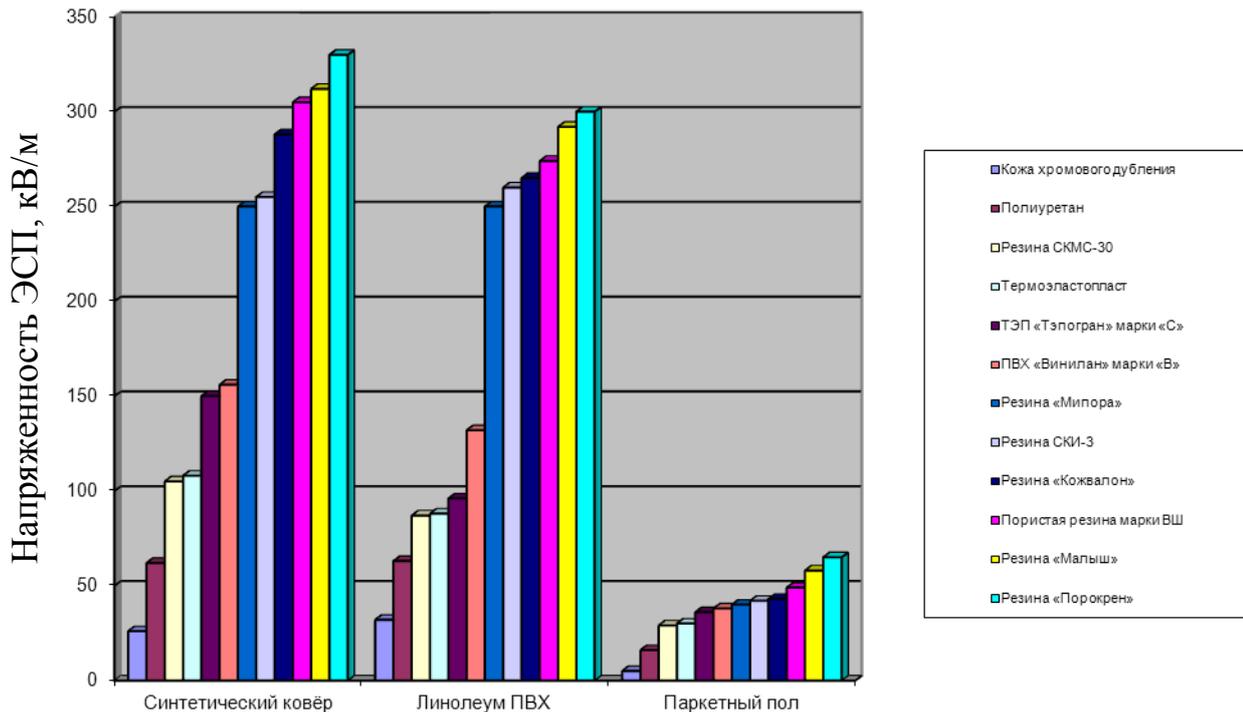


Рис. 3.2.3. Электрофизические свойства подошвенных материалов при трении

Результаты исследований свидетельствуют, что испытанные материалы обладают различной способностью к накоплению зарядов на своей поверхности при трении с одним и тем же контртелом. По степени электризации материалов, применяемые в качестве подошв, можно условно разделить на три группы: слабо, умеренно и сильно электризующиеся материалы.

Слабо электризующимся материалов является кожа натуральная, что объясняется природой материала, её высокой гидрофильностью.

К умеренно электризующимся следует отнести такую группу синтетических материалов как полиуретан, термоэластопласт и поливинилхлорид. Значение напряжённости электростатического потенциала ЭСП на поверхности указанных материалов в 3÷5 раз выше, чем на поверхности кожи.

К третьей группе материалов следует отнести все испытанные марки резин пористой структуры, выпускаемых в виде пластин. Так, максимальная величина напряжённости электростатического потенциала ЭСП на поверхности резины «Малыш» и «Порокреп» при контакте с синтетическим ковром составила соответственно 312 и 330 $\kappa B/\mu$, что примерно в 15÷16 раз выше предельно допустимого гигиенического уровня.

Из приведённых данных в таблице 5 видно, что очень быстро происходит стекание зарядов с поверхности натуральной кожи ($\tau_{0,5}=1\div 2$ с). Полупериод рассеивания зарядов для полиуретана и термоэластопласта также незначительный и составляет 3÷11 с. Несколько медленнее стекают заряды с поверхности поливинилхлорида ($\tau_{0,5}=18\div 21$ с). Из испытанных подошвенных материалов очень низкой способностью к рассеиванию зарядов обладают резины ($\tau_{0,5}=21\div 91$ минут).

Результаты испытаний свидетельствуют о тесной связи электрического сопротивления и скорости рассеивания зарядов: с увеличением сопротивления снижается скорость стекания зарядов.

Степень электризации зависит от свойств материалов пары трения. Наиболее интенсивное накопление зарядов наблюдается при контакте подошвенных материалов с синтетическим ковром и линолеумом ПВХ, низкий уровень электризации материалов – с деревянным полом. Полярность зарядов зависит от природы контактирующих материалов. Во всех случаях испытанные образцы обувных материалов при трении с синтетическим ковром и паркетным полом приобретают заряд отрицательной полярности, с линолеумом ПВХ – заряд положительной полярности.

Так, при эксплуатации подошв обуви и покрытий пола из высокодиэлектрического материала потенциал заряда на теле человека составлял 8-11,5кВ.

Для уменьшения накопления статического электричества в организме целесообразно в конструкции обуви применять подошвы, обладающие электропроводящими свойствами, а в одежде-малоэлектризующие материалы, например, хлопчатобумажные, вискозно-шерстяные, вискозно-хлопчатобумажные. Натуральные материалы (шерсть, шёлк, мех) при трении о тело человека заряжаются положительно, синтетические – отрицательно. При этом кожа человека приобретает полярность.

Таким образом, результаты исследований электрофизических свойств подошвенных материалов, широко используемых при производстве обуви, показали, что обувные материалы характеризуются широким диапазоном удельных электрических сопротивлений (от 10^{10} до 10^{15} Ом·см, Ом), значительные изменения которых связаны с отличием физико-химической структуры и химического состава материалов. Испытанные материалы обладают различной способностью к накоплению зарядов на своей поверхности при трении и скоростью стекания зарядов. Из исследуемых подошвенных материалов наиболее высокое электрическое сопротивление ($\rho_v=10^{14}\div 10^{15}$ Ом·см) низкой способностью к рассеиванию зарядов ($\tau_{0,5}=21\div 91$ минут) обладают резины.

Дальнейшие исследования в данной работе направлены на разработку токопроводящей резиновой композиции, отвечающей поставленным требованиям.

3.3. Разработка, исследование состав резиновых смесей и технологических, технических свойств токопроводящих резин

Из всех изученных подошвенных резин, по своим технологическим и электропроводным свойствам для токопроводящей обуви рекомендована токопроводящая резиновая композиция на основе изопренового каучука СКИ-3, содержащая в своём составе окись цинка, тиурам, неозон Д, серу и в качестве токопроводящего наполнителя использована ацетиленовая сажа.

Однако высокие требования к токопроводящей обуви, используемой в цехах по производству взрывчатых веществ, не имеющая нижний предел сопротивления, должна иметь верхний её предел равный $1,5 \cdot 10^5 \text{ Ом}$ и удельное объёмное сопротивление не должно превышать $3 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Разработка токопроводящей резиновой смеси, отвечающей поставленным выше требованиям, включает:

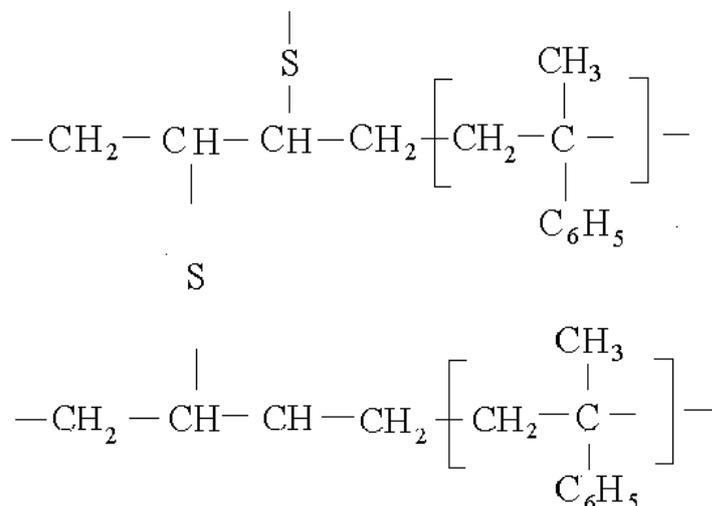
- выбор типа каучука;
- выбор ингредиентов, обеспечивающих заданные свойства резиновой смеси и резины;
- определение основных и дополнительных свойств резины;
- определение необходимых свойств резиновой смеси и допустимых пределов значений показателей этих свойств применительно к технологическому процессу изготовления изделия.

На основе разведывательных экспериментов и анализа литературных данных для разработки токопроводящей резиновой композиции выбран серийно выпускаемый метил-стирольный каучук СКМС-30 наиболее подходящий по свойствам для придания токопроводных свойств резинам и сохранения их в различных условиях эксплуатации.

На электрическое сопротивление резин оказывают определённое влияние вулканизационные структуры.

В связи с тем, что каучук СКМС хорошо вулканизуется серой и менее склонен к подвулканизации, чем изопреновый СКИ, то в исследовании

вулканизацию бутадиен метил-стирольный каучук СКМС-30 производили серой.



3.4. Исследование влияния токопроводящего наполнителя технического углерода П-803 на электропроводные свойства резины на основе каучука СКМС-30

Задача исследования – разработка состава токопроводящей резиновой композиции обладающей плотностью меньше $1,0 \text{ г/см}^3$ и повышенной электропроводностью, получение высококачественного материала для низа обуви.

Поставленная задача решается путём использования токопроводящего наполнителя П-803 в резиновой композиции на основе бутадиен метил-стирольного каучука СКМС-30.

Технический углерод П-803, помимо повышения электропроводности материала, улучшает технологические свойства резиновой композиции.

В таблице 3.4.1. приведены сравнительные характеристики саж. С целью повышения электропроводных свойств резины на основе каучука СКМС-30, нами исследовано влияние дозировки токопроводящего наполнителя – технического углерода П-803 на электропроводность резины.

Исследовалось также влияние наполнителя ацетиленовой сажи на электропроводные свойства резины на основе каучука СКИ-3. Рецептура резиновых смесей на основе каучуков СКМС-30 и СКИ-3 представлена в таблице 3.4.2.

Сравнительная характеристика саж

Таблица 3.4.1.

Марка	Наименование по ГОСТ 7885-63	Способ Производства сажи	Сырьё	Удельная геометрическая поверхность, m^2/g	Активность в резине (по сопротивлению разрыву)	Соответствующий тип по классификации США
П-803	Тех-углерод	Печной	Жидкое (масло)	15	Малоактивная	Lampblack
АТГ-70	Ацетиленовая	Автотермический	Газ	70	Полуактивная	Acetylene-bleck

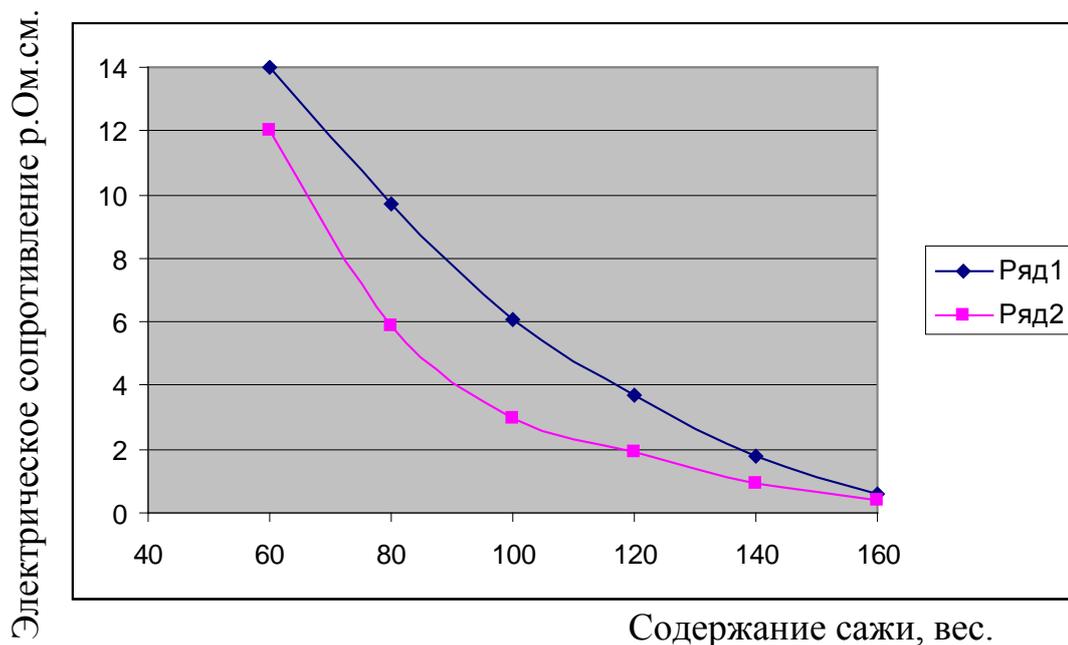
Рецептура резиновых смесей

Наименование компонентов	Количество вес.ч на 100 вес.ч			
	1	2	3	4
Каучук СКИ-3	100	-	-	-
Каучук СКМС-30	-	100	100	100
Ацетиленовая сажа	80	-	-	-
Технический углерод П-803	-	60	80	100
Тиурам	10	1,5	1,5	1,5
Окись цинка	4	1	1	1
Каптакс	1,2	-	-	-
Неозон Д	4	-	-	-
Сера	1,5	3	3	3
Стеарин	10	2	2	2
Отход РТИ	-	90	100	110

Таблица 3.4.2.

Удельное электрическое сопротивление определяли по методике, описанной в разделе 2.2.

Получена характерная зависимость электрического сопротивления резин на основе каучуков СКМС-30 и СКИ-3 от степени наполнения резины ацетиленовой и П-803 сажей. Рис.3.4.1



1- резина на основе каучука СКИ -3

2- резина на основе каучука СКМС - 30

Рис.3.4.1 Влияние дозировки ацетиленовой и П-803 сажи на удельное электрическое сопротивление резин.

Экспериментальные кривые (Рис.3.4.1) с точностью $\pm(4\div 6)\%$ выражены уравнениями:

$$\text{для резины на каучуке СКМС-30} \quad \rho = \frac{2,95 \cdot 10^6}{X^3}, \quad (3.4.1)$$

$$\text{на кучуке СКИ-3} \quad \rho = \frac{4,75 \cdot 10^6}{X^3} \quad (3.4.2)$$

где ρ - удельное электрическое сопротивление, *ом·см*;

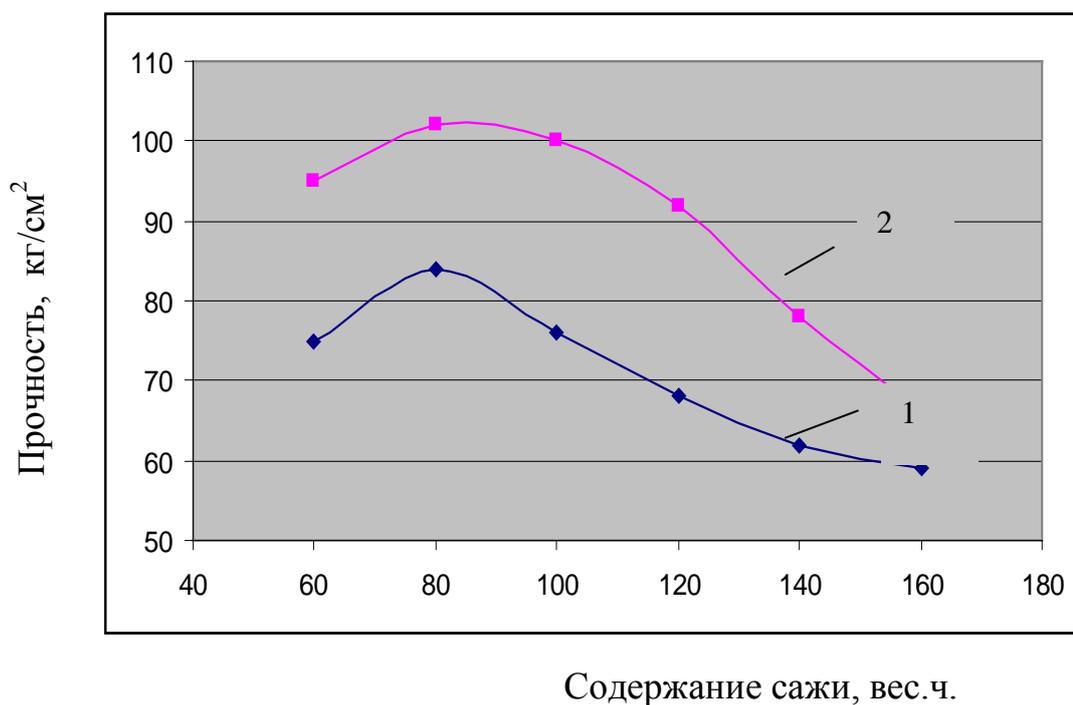
X - содержание сажи, *вес.ч.*

Удельное электрическое сопротивление резин на основе каучуков СКМС-30 и СКИ-3 изменяется в зависимости от содержания сажи по закону третьей степени, лишь величина постоянной (в числителе) различная и определяется природой каучука.

При изменении содержания сажи в резине на основе указанных каучуков от 60 до 160 *вес.ч.* величина удельного электрического сопротивления уменьшалась от 14 до 0,6 Ом·см. (Рис.3.4.1). Результаты эксперимента подтверждают и ранее приведённые заключения о влиянии количества наполнителей на электропроводность резин. Однако электропроводность резин зависит не только от вида наполнителя и его концентрации, но и от многих факторов, например, от степени дисперсности, химического состава наполнителя, технологических параметров получения композиции и т.д.

Исследовано влияние токопроводящих наполнителей на прочностные показатели резин (сопротивление разрыву) и относительное удлинение. Анализируя результаты исследования, следует отметить, что при повышении содержания наполнителя – сажи до 60÷80 *вес.ч.* прочность резин возрастает до максимального значения (Рис. 3.4.2), а затем снижается, а относительное удлинение повышается.(Рис. 3.4.3.) Значительное наполнение резиновых смесей сажами ведет к большой их жесткости. Оптимальное содержание наполнителя зависит от его природы, типа каучука и состава резиновой смеси .

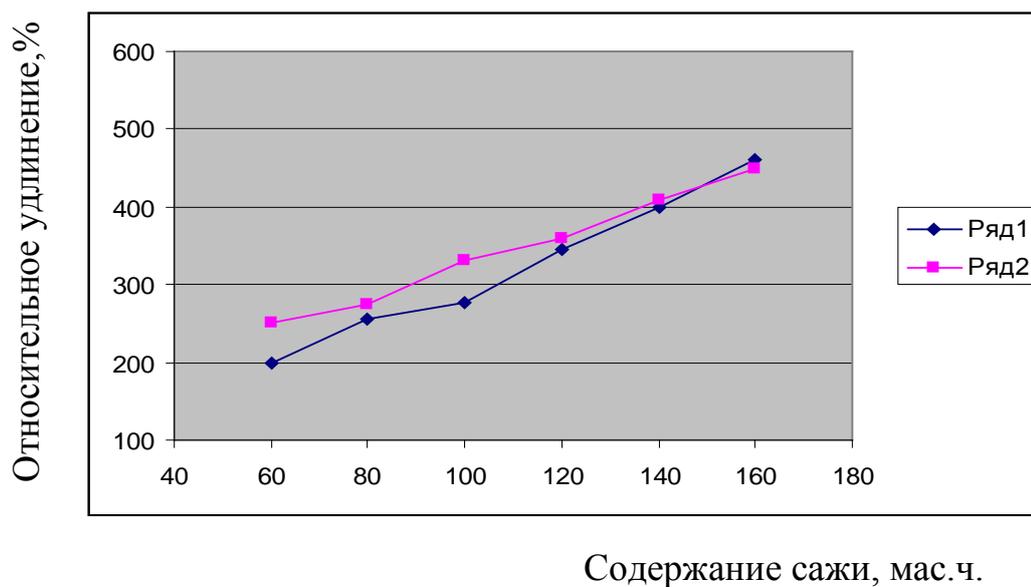
Исходя из характера зависимостей электропроводности резин от дозировки токопроводящих наполнителей и физико-механических свойств резин для дальнейшего исследования использовали резиновую композицию на основе метил-стирольного каучука СКМС-30 с оптимальным содержанием сажи П - 803 80 *вес.ч.* на 100 *вес.ч.* каучука.



1- резина на основе каучука СКИ -3

2- резина на основе каучука СКМС – 30

Рис. 3.4.2. Влияние дозировки токопроводящих наполнителей ацетиленовой и П-803 на прочность резин.



1-Резина на основе каучука СКИ-3; 2- Резина на основе каучука СКМС-30

Рис. 3.4.3. Влияние дозировки токопроводящих наполнителей ацетиленовой и П-803 на относительное удлинение резин

В таблице 3.4.3 представлены результаты исследования влияния дозировки наполнителя технического углерода П-803 на физико-механические свойства токопроводящей резиновой композиции на основе каучука СКМС-30.

Физико-механические свойства резины на основе каучука СКМС-30
в зависимости от дозировки наполнителя П-803

Таблица 3.4.3

Показатели	Содержание П-803, %		
	60	80	100
Сопротивление разрыву, $кг\ см^2$	62	84	75
Остаточное удлинение, %	144	103	66
Твёрдость по Шору, ед.	76	82	86
Поверхностное сопротивление, ρ_s , Ом	$4,1 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^3$
Условная прочность при разрыве, $кг\ см^2$	62	84	85
Усадка пластин, %	0,99	0,96	0,96
Истираемость, $см^3/кВт.ч.$	339	377	392
Плотность, $г/см^3$	0,9	0,8	0,7

Из данных таблицы 3.4.3. следует, что использование в качестве наполнителя сажи П-803 в резиновой композиции на основе каучука СКМС-30, приводит к увеличению электропроводности резины. При этом также улучшаются физико-механические свойства резины.

ВЫВОДЫ

Анализ имеющейся производственной и опубликованной информации позволяет сделать следующие выводы о современной ситуации по проблеме получения подошвенных резин с электропроводящими свойствами:

1. Анализ мер защиты от статического электричества показывает, что наиболее эффективным средством защиты человека от вредного воздействия электрического поля является экранирующая одежда в комплекте со спецобувью на токопроводящей резиновой подошве с использованием токопроводящих полов, которые обеспечивают стекание электрического заряда, образующегося на теле и одежде человека.

2. Токопроводящая обувь на электропроводящей резиновой подошве, используемая в цехах по производству взрывчатых веществ, не имеющая нижний предел сопротивления, должна иметь верхний её предел равный $1,5 \cdot 10^5 \text{ Ом}$ и удельное объёмное сопротивление не должно превышать $3 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Поверхность пола, где используется эта обувь, должна быть проводящей.

3. Получение электропроводящих подошвенных резин может быть достигнуто следующими технологическими приёмами:

- выбор и обоснование типа каучуков, обладающих сравнительно малым электросопротивлением, высокой износостойкостью, техническими и технологическими характеристиками, отвечающими требованиям электрической искробезопасности труда:

- введением в состав резин различных электропроводящих наполнителей;

- оптимизацией технологического процесса получения и применения электропроводящих подошвенных резин.

4. На основании проведенных исследований определены оптимальные технологические режимы применения электропроводящих подошв на основе каучука СКМС-30, оказывающих наименьшее влияние на усадку резины.

Литература

1. Идея национальной независимости. Основные понятия и принципы. Узбекистан 2010 г. 80 стр.
2. Модернизация страны и построение сильного гражданского общества наш главный приоритет. Доклад президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на совместном заседании законодательной палаты и сената олий мажлиса Республики Узбекистана. Народное слово. 28.01.2010 г. № 19
3. Доклад президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании кабинета министров, посвященном итогом социально-экономического развития страны в 2009 году и важнейшим приоритетам экономической программы на 2010 год. Народное слово. 30.01.2010 г. № 21
4. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров.- М-«Химия».- 1976.- 368с.
5. Белозоров Н.В. Технология резины. – М.: Химия, 1979. 370 с.
6. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров.-М.: Химия, 1981.- 210 с.
7. Химия и технология полимерных плёночных материалов и искусственной кожи, часть 1, под редакцией Г.П.Андреановой, Москва, Легпромиздат, 1990 г.
8. Федюкин Д.Л., Технические и технологические свойства резин, Москва,» Химия», 1985, с.240.
9. А.Г. Шаронова, В.М. Зеленова, В.И. Гудименко, М.А. Балябина, З.Д. Пеценчук, «Токопроводящая резина для подошв спецобуви». КОП 1978 №6, стр 54-56
10. Гоффман. Вулканизация и вулканизирующие агенты.-Л.:Химия,1968.- 465 с.

11. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичевский В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров.- М.: Химия, 1976.-388 с.
12. Востракнутов Е.Г., Новиков М.И. Современные представления о механизме смещения каучуков с ингредиентами резиновых смесей.- М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1971.- С.1-74.
13. В.В. Пушкова, Ю.Ф. Карабанов и др. «К вопросу зависимости электропроводности резин от дозировки токопроводящих наполнителей, КОП №5, 1971. 39-42 с.
14. Р.М. Левит, Я.М Парнас, В.К. Харчевников, Токопроводящие полимеры и пластмассы с антистатическими свойствами, Ленинград, ЛДНТП, 1979.
15. В.Е. Гуль, Л.Н. Царской, Н.С Майзель, Л.З.Шенфиль, В.С.Журавлёв, Н.Г.Щибря, «Электропроводящие полимерные материалы, Москва, «Химия» 1978 г.
16. Бартенев Г.М., Ляшина Н.М., Стороженко В.М. Влияние активного наполнителя на релаксационные процессы в изопреновом эластомере. // - Колл.журнал.-1978.- Т. 40.- № 1.- С.3-9.
17. Бартенев Г.М. Релаксационные процессы в наполненных эластомерах. В кн.: Структура и релаксационные свойства эластомеров. – М.: Химия, 1979.- С.235-283.
18. Ибадуллаев А., Ахунджанов Д.Б., Юсупбеков А.Х., Уральский М.Л. Влияние малых добавок минеральных наполнителей и условий обработки на распределение технического углерода в эластомерных матрицах. // Ж. Промышленность СК, шин и резинотехнических изделий.-1989.- № 5.- С.29-32.
19. Ибадуллаев А., Носкова В.Н., Юсупбеков А.Х. Использование целлюлозо содержащего вторичного сырья в качестве наполнителя для резиновых смесей. // Ж. Док.Акад.Наук УзССР.-1988.- № 6.- С.36-38.

20. Хабибуллаев П.К. Композиты и современная технология. // Ж. Композиционные материалы.- 2000.- № 1.- С. 4-11.
21. Гефтер П.Л., И.В.Локшина, И.П.Генц, Способы снижения электризации тканей и ковров из химических волокон ЦНИИТЭИ Легпром, М, 1975г.
22. Аминов Ш.С., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А., Негматов С.С. Изучение влияния оксидов переходных металлов на кинетику вулканизации резиновых смесей и свойства композитов.// Ж.Узбекский химический журнал.- 1996.- № 6.- С.44-47.
23. Востракнутов Е.Г., Новиков М.И., Новиков В.И., Прозоровская Н.Я. Переработка каучуков и резиновых смесей (реологические основы технология, оборудование)./ – М.: Химия, 1980.-280 с.
24. Копейкина А.Н., Никулина Е.П. Современное состояние производства и потребление пластификаторов в США и Западной Европе // Химическая промышленность за рубежом.- 1987.- № 9.- С.1-22.
25. Тагер А.Н. Физико-химия полимерных материалов. - М.:Химия, 1978.-544 с.
26. Уральский М.Л., Горелик Р.А., Буканов А.М. Контроль и регулирование технологических свойств резиновых смесей. – М.: Химия, 1983.-126 с.
27. ГОСТ 12.003-80 «Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация».
28. Международный стандарт ИСО 2024-72(А). Обувь резиновая электропроводящая.
29. Патент ЕВП № 0894444 А2.Авторы: Gheran F., Bibinot R. МКИ6 А 43 В 5/04 опубл. 3.2.1999
30. Савчук Н.П., Лыба В.П., Савчук Н.Г., Стрельцов Б.Н., Исследование статической электризации и эффективности средств её снижения, сообщение 2, КОП № 11, 1991.-с.34-36.

31. Бирюкова М.Ф., Леденева И.Н., Костригина Ю.А., Белицкая О.А., Оценка электростатических свойств обувных материалов динамическим методом измерения, журнал КОП №2, 2004.- с.46-47.
32. Сажин Б.И., Электрические свойства полимеров, изд-во «Химия», Ленинград, 1970, 376 с.
33. Красовский В.Н. Структура и свойства резин. Методические указания к лабораторному практикуму. Ленинград. 1978. – С. 4-8.
34. Захарова Н.Д., Захаркин О.А. Лабораторный практикум по технологии резины. М.: Химия. 1988. – С. 256.
35. Бергштейн Лабораторный практикум по технологии резины. М.: Химия. 1988. – С. 256.
36. Международный стандарт ИСО 2024-72(А). Обувь резиновая электропроводящая.
37. Справочник обувщика, под редакцией А.Н.Калиты, Москва, Легпромиздат, 1988 г.
38. В.Е. Гуль, Л.Н. Царской, Н.С Майзель, Л.З.Шенфиль, В.С.Журавлёв, Н.Г.Щибря, «Электропроводящие полимерные материалы, Москва, «Химия» 1988 г.
39. Noel S. Interactions polymers (charges) plastifiants dans des melangesa basedepdm.// – Rev. Den. Caoutch. et plast.- 1981.- v.58.- 609. P. 75-80.
40. В.В. Пушкова, Ю.Ф. Карабанов и др. «К вопросу зависимости электропроводности резин от дозировки токопроводящих наполнителей, КОП №5, 1991. 39-42 с.
41. В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль, Электропроводящие полимерные композиции, Москва, «Химия» 1994.- 239 с.
42. Горлов М., Строгонов А., Адамян А., Воздействие электростатических зарядов на полупроводниковые изделий, часть 2, Петербургский журнал электроники, 2003, №1, с.31-36
43. Ибадуллаев А., Тешабаева Э.У., Негматов Н.С. ЭПР- и ИК-спектроскопические исследования структуры полимерных композиций,

наполненных модифицированным углеродом, вблизи перколяционного порога протекания. // Ж. Композиционные материалы.- 2001.- № 2.- С.64-66.

44. Межгосударственный стандарт ГОСТ 12.1.018-93. «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования».

45. Р.М. Левит, Я.М. Парнас, В.К. Харчевников, Токопроводящие полимеры и пластмассы с антистатическими свойствами, Ленинград, ЛДНТП, 1979.

46. Гончаров В.М. Исследование особенностей усиления каучуков общего назначения тонкоизмельченными природными графитами: Дис.канд.техн.наук.- М.: 1980.-186 с.

47. Уральский М.Л., Горелик Р.А., Буканов А.М. Контроль и регулирование технологических свойств резиновых смесей. – М.: Химия, 1983.-126 с.

48. Thormer ., Marwede G., Budig H. Kautschik und Gummi, Kunststoffe.- 1983. Bd.36.- № 4.- S.269-274.

49. Губеладзе К.М. Распределение пластификатора в сложнапряженной резине на основе изопренового каучука. // Тезисы докладов XXII научно-техническая конференция молодых специалистов: Тез.докл.- Черкасов, 17-21 сентября 1984.- С.24-30.

50. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х. Исследование механизма образования поперечно-химических связей в вулканизатах, наполненных модифицированным углеродом: Сбор.науч.трудов Таш ХТИ.- Ташкент, вып.2.- 1993.- С.100-104.

51. Ибадуллаев А., Негматов Н.С. Влияние поверхностной модификации вулканизатов на их технические и фрикционные свойства //Ж.Композиционные материалы.- 2002.- №1.- С.41-44.

52. <http://www.e-plastic.ru>

53. <http://www.latex.casarus.com>

54. [www. Yandex.ru](http://www.Yandex.ru), www. Yahoo.com, 2004 г.
55. Резина техническая электропроводная, СКБ «Антистатика»,
[http^//antistat-skb.ru/rezina_tehnicheskaya_ele](http://antistat-skb.ru/rezina_tehnicheskaya_ele) 09.06.2009

ПРИЛОЖЕНИЯ