

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

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 678.066

МИРЗАЕВ ОЗОДБЕК АБЛАЗОВИЧ

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО - АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА
ДИСПЕРГИРОВАНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИЯХ**

5А320402 – Химическая технология высокомолекулярные соединения
(Химическая технология каучук и резин)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель,
к.т.н. доц Д.Я. Юлдашов

Ташкент-2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	3
НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ВВЕДЕНИЕ	
Состояния и перспективы развития резиновой промышленности в Республики Узбекистан.....	5
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Релаксационные процессы в наполненных эластомерах.....	14
1.2 Наполнители резиновых смесей	15
1.3 Действие ПАВ на физико - механические свойства резин.....	24
1.4 Влияние ПАВ на диспергирование технического углерода и других ингредиентов резиновых смесей.....	27
1.5 Использование ПАВ в как пластифицирующих агентов в резина..	36
1.6 Влияние природы высших жирных кислот на свойства резин	39
Глава 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	
2.1 Характеристика исходных веществ	44
2.2 Получение фосфатированных алкилоламидов жирных кислот	46
2.3.Определение степени диспергирования наполнителей в резиновых смесях	47
2.4. Определение технологических свойств резиновых смесей в процессе пластификации.....	48
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.	
3.1Физико-химические свойства фосфатированных алкилоламидов жирных кислот	50
3.2Синтез и свойства фосфатированных алкилоламидов жирных кислот.....	50
3.3 Структурные и поверхностные особенности ФАЖК.....	53
ВЫВОДЫ	62
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	64

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

Å –Ангстрем

БНК - бутадиен-нитрильный каучук

ДЖК-дистиллированных жирных кислот

ДФГ - дифенилгуанидин

ЖК - жирные кислоты

Zn-МБТ-меркаптобензтиазолят цинка

НК - натуральный каучук

НЖК - ненасыщенные жирные кислоты

Ол — олеиновая кислота

ОЖК - оксиэтилированная жирная кислота

ПАВ - поверхностно-активные вещества

ДС-диффузионные сажа

ТС- термическая сажа

СК — синтетический каучук

СКД- 1,4 цис-полибутадиеновый каучук

СКИ-3 - синтетический каучук изопреновый

СКМС-30 АРКМ-15 бутадиен-а-метилстирольный каучук

маслонаполненный

СКС - бутадиен-стирольный каучук

Ст.К — стеариновая кислота

ФАЖК- фосфатированных алкилоамидов жирных кислот

ЭКМ -эластомерных композиционных материалов

t — время .

b_0 — постоянная, характеризующая скорость тиксотропного восстановления структуры.

λ_0 - и λ_m — соответственно электропроводности предельно разрушенной и полностью восстановившейся структуры

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;

ВВЕДЕНИЕ

Состояния и перспективы развития резиновой промышленности в Республики Узбекистан

На заседании Кабинета Министров, посвященном основным итогам 2011 года и приоритетным направлениям социально-экономического развития Узбекистана на 2012 год, Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов на повестке дня подвёл итоги за 2011 год и установил важнейшие приоритеты экономической программы на 2012 год [1].

В истекшем году большое внимание уделялось проведению активной инвестиционной политики, направленной на ускорение модернизации технического и технологического перевооружения действующих и создание новых, современных, высокотехнологичных производств.

В 2011 году были освоены капитальные вложения за счет всех источников финансирования на сумму свыше 10,8 миллиарда долларов, что на 11,2 процента больше, чем в 2010 году. Доля инвестиций в ВВП составила 23,9 процента, что свидетельствует о высокой активности инвестиционного процесса в стране.

В реальный сектор нашей экономики привлечено иностранных инвестиций в объеме почти 2,9 миллиарда долларов США, из которых 78,8 процента составляют прямые иностранные инвестиции [2].

Позитивные качественные изменения происходят в структуре источников финансирования и направлений использования капитальных вложений. Свыше 73 процентов всех инвестиций формируется за счет собственных внутриреспубликанских источников - собственных средств предприятий и населения, кредитов коммерческих банков, которые все более активно участвуют в инвестиционных процессах, а также средств государственного бюджета и внебюджетных фондов.

Более 73,5 процента всех инвестиций направляется на производственное строительство, и, что особенно важно, порядка 45,3

процента инвестиций было направлено на приобретение современного высокопроизводительного оборудования.[3]

«Становится очевидным, что недаром XXI век назван «веком знаний и интеллекта, человеческого разума». Не случайно в мире все больше укрепляется истина, что «самые востребованные и окупаемые средства – это средства, вкладываемые в человеческий капитал»

Мы всегда отдавали и отдаем себе отчет, что то государство и общество, которые не уделяют должного внимания бережному сохранению, обогащению и приумножению своего исторического, культурного и интеллектуального наследия, а также воспитанию подрастающего поколения на основе общечеловеческих и национальных ценностей, не ставят перед собой целью формирование гармонично развитой, самостоятельно мыслящей личности, имеющей свои взгляды, свой выбор, свою гражданскую позицию, – такие государство и общество обречены оказаться на обочине истории.

С первых же дней достижения своей независимости и суверенитета мы пришли к твердому убеждению, что без коренного реформирования сложившейся в прошлом образовательной системы, полного отказа от стереотипов и догм прошлой коммунистической идеологии, без укрепления в сознании нашей молодежи демократических ценностей добиться построения нового общества невозможно.

Если учесть, что население Узбекистана сегодня составляет 31 миллион человек, свыше 60 процентов которого - молодежь в возрасте до 30 лет, сами собой становятся понятными и очевидными необходимость и роль этих реформ.

В соответствии с принятой национальной программой в стране было введено 12-летнее всеобщее обязательное бесплатное образование по схеме “9+3”. Что это значит? Человек, если хочет исполнить свой конституционный долг, свой долг перед народом, перед страной, должен

своего ребенка учить 12 лет. Принципиальная особенность реализуемой нами модели прежде всего заключается в том, что после 9 лет учебы в общеобразовательной школе следующие 3 года учащиеся обучаются в специализированных профессиональных колледжах и академических лицеях, где каждый из них наряду с общеобразовательными дисциплинами получает профессиональную подготовку по 2-3 востребованным на рынке труда специальностям.

Я бы очень хотел, чтобы вы посетили хотя бы один колледж – в Самарканде или Ташкенте. Посмотрите, в самом отдаленном городе или районе самые лучшие здания, которые мы построили, – это здания колледжей. Мы построили 1500 новых колледжей и лицеев по самым современным архитектурным проектам. Раньше зарубежным гостям мы показывали экзотику, а сегодня мы говорим – а вы посмотрите, как наши дети учатся, в каких условиях мы им даем знания, какие граждане растут в нашей стране, что мы от них хотим получить и что ожидаем. Вот что мы считаем самым главным, и в этом плане я хочу сказать: помимо того, что сегодня в наших колледжах молодые люди получают 2-3 специальности, после окончания учебы они также обязательно знают один иностранный язык, по большей части английский.

После 12-летнего обязательного образования молодежь по своему желанию может продолжить обучение в высших учебных заведениях для получения степени бакалавра и магистра”.

В результате успешной реализации программы реформирования образования создана отвечающая современным требованиям целостная система непрерывного образования, включающая в себя все стадии образовательного процесса – от дошкольного и школьного обучения до среднего специального, профессионального и высшего, а также одноступенчатого послевузовского образования, предусматривающего в соответствии с международными стандартами непосредственно защиту диссертации по присуждению степени доктора наук [4].

В результате реализации активной инвестиционной политики в отчетном году введены в строй десятки современных предприятий[5]. В их числе новые высокотехнологические мощности по производству автомобильных двигателей на СП «Дженерал Моторс Павертоэйн Узбекистан», автомобильных генераторов и компрессоров.

Правительство Республики Узбекистан ищет пути расширения деятельности соответствующих предприятий для обеспечения нужд соответствующих отраслей. К этому можно отнести:

1. Постановления Президента Республики Узбекистан от 15.12.2010 г. №ПП-1442 «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011 – 2015 годах»;
2. Постановления Президента Республики Узбекистан от 4.10.2011 г. №ПП-1623 «О Программе первоочередных мер по расширению объемов производства и освоению выпуска новых видов конкурентоспособной продукции»;
3. Постановления Президента Республики Узбекистан от 27.12.2011 г. №ПП-1668 «Об инвестиционной программе Республики Узбекистан на 2012 год »

С этой целью китайская компания CITIC Ltd подписала контракт с ГАК (Государственной акционерной компанией) "Уз Химпром" на строительство в Узбекистане, в городе Ангрене Ташкентской области, завода по производству шин, контракт подписан на детальное проектирование и поставку оборудования для строительства "под ключ" производственной мощности на полтора миллиона автопокрышек, 200 тысяч шин сельскохозяйственного направления и 100 тысяч погонных метров конвейерной ленты для уборочного оборудования и техники в год. Развернуть новое производство планируется на площадях ОАО "Резинотехника" Наличие благоприятного инвестиционного климата Республики Узбекистан, закреплены соответствующими Законами,

предусматривающие налоговые льготы и преференции для иностранных инвесторов[5].

На данный момент функционирует ряд предприятий, таких как: ООО «Кафолат-резина», ООО "2F TECHNOLOGY GROUP" , ООО «RABBER TECHNICAL PRODUCTS», МП «Эластомер-пластик», занимающимися изготовлением и реализацией всех видов изделий из резины (сальников, уплотнители, кольца резиновые, прокладки), работающих в основном на привозных сырьевых ресурсах, (таких как каучук, сажа и другие вспомогательные добавки), не могут полностью удовлетворить потребности в обеспечении резинотехническими изделиями и народного хозяйства с одной стороны и с другой стороны возникла новая отрасль экономики- автомобилестроение и с самого начала провозглашена политика диверсификации по импортозамещающим товаром и продукции привлечением иностранных инвестиций.

1. В республике 1996 годам эффективном работает завод по производству легковых автомобили (более 7 видов) ЗАО «General Motor's Uzbekistan» с мощностью 200 тыс. единиц в год.

2. Существует завод по производству пассажирских автобусов и грузовых автомобилей с мощностью 2,0 тыс. единиц в год. Завод производит свою продукцию под маркой «Isuzu» (Япония).

3. Функционирует совместное предприятие с компанией MAN (Германия) по сборке грузовых тягачей модель TGS 19.350 и TGS 19.450, с мощностью 1,0 тыс. единиц в год. Новая площадка завода будет построена в 2012 году, с доведением мощности до 5,0 тыс. единиц в год. Потребность АК «Узавтосаноат» на автомобильные шины для первичной комплектации составляет 1.041 млн. штук в год. Кроме того, изучение вторичного рынка Узбекистана на автомобильные шины составляет 2,3 млн., штук ежегодно Общая потребность Республики Узбекистан к автомобильным шинам составляет 3,341 млн. штук [6].

Среди преимуществ, которые предлагает современная экономика Узбекистана для иностранных компаний - политическая и макроэкономическая стабильность, темп роста экономики 10,8%, благоприятные природно-климатические условия, роста населения, и выгодное географическое расположение, т.е., Республика, находится в самом центре Центральной Азии и Великой шелковой пути. Кроме того, необходимо отметить, что соседние страны (Казахстан, Киргизстан, Таджикистан, Туркменистан и Афганистан) не имеют заводы по производству автомобильных шин. При создании совместного производства даст преимущество при экспорте продукции создаваемого предприятия на рынки стран СНГ [7].

Организация производства автомобильных шин на основе современной технологии позволит сократить импорт и обеспечить потребности республиканского рынка и местных автомобильных заводов.

Актуальность работы. Как правила, получения высоконаполненных эластомерных композиций требуются большие удельные энергозатраты. Связи с этим, для достижения равномерности распределения различных наполнителей, а также улучшения качества их смешения в составе резиновых смесей особую значимость приобретает применение путем модификация поверхности их частиц различными олиго- или высокомолекулярными органическими соединениями, а именно поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы. В этом аспекте можно полагать, что использование фосфатированных алкилоламов жирных кислот в эластомерных композициях, выполняющих функции промежуточного аппретного слоя благодаря высоким поверхностно-активным свойствам, усиливающие межфазное взаимодействие между эластомером и наполнителем. Кроме того, композиционные эластомерные материалы, благодаря высоким эксплуатационные свойствам: устойчивостью к многократным растяжениям и сжатиям,

динамической выносливости и способности работать в экстремальных условиях и т.п., нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства.

Благодаря специфики строения и свойств ПАВ а именно фосфатированных алкилоамидов жирных кислот (ФАЖК) становится возможным регулирование структуры и равномерное распределение наполнителей в эластомерных матрицах и, тем самым, снижение удельных энергозатрат на процесс смешения.

С другой стороны, изучение процесс смещения наполнителей, протекающих с учетом влияний комбинации фосфатированных алкилоамидов жирных кислот, может дать ценную информацию о механизме этих процессов и перейти от эмпирического к научно-обоснованному подбору вспомогательных диспергаторов. В соответствии с выше изложенным представляло интерес разработать научные основы создания и использования отходов некоторых производств в качестве диспергатора наполнителей эластомерных композициях.

Цель работы. Основной целью настоящей диссертационной работы явилось улучшение переработке эластомерных композиционных материалов с минимальным использованием энергии и время, увеличение срок службы оборудования, сократить импортируемые, дорогостоящие каучук и наполнителей, а также создать композиционные эластомерные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Огромное значение при создании рецептур эластомерных композиционных материалов (ЭКМ) играют поверхностно- активные вещества (ПАВ), с помощью которых достигаются эффекты диспергирования, пластификации, структурирования, регулирования реологических свойств и т.д.

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

- Исследования физико-химических свойств фосфатированных алкилоламидов жирных кислот ;

- Исследование влияния ПАВ на физико-механические свойства эластомерных композиций.

- Исследование влияния ПАВ на диспергирование и распределение наполнителей в эластомерных композициях.

Научная новизна работы заключается в:

- разработке эффективных приемлемых диспергаторов распределении;

- выяснении применения ПАВ, как активный диспергатор в высоконаполненных композициях;

Объект и предмет исследования. ПАВ, который фосфатированных алкило-амидов жирных кислот, как активный диспергатор в высоконаполненных композициях;

Методы исследования. Физико-механические и физико-химические методы исследования, в частности элементный анализ, бактеростойкость, микроскопия, ИК – спектроскопия.

Практическая ценность. Показана возможность равномерного распределения наполнителя в эластомерной матрице, благодаря поверхностно-активным свойствам, присущие ПАВ.

Показана возможность использования ФАЖК в качестве эффективных диспергаторов, взамен привозных стеариновых и олеиновых кислот в резиновых смесях на основе каучуков общего и специального назначения.

Разработаны рецептуры ПАВ материалов, содержащих в своем составе ПАВ которые характеризуются улучшенными упруго-прочностными и динамическими свойствами.

Результаты проведенных исследований позволяют рассматривать ПАВ, как подлежащие широкому изучению ПАВ для эластомерных композиционных материалов различного назначения.

Основные результаты работы апробированы на ОАО « Кафолат-резина» и ГУК « Фан ва тарақиёт».

Апробация. По материалам диссертации опубликовано 1 статья в республиканском научно-техническом журнале «KOMPOZITSION MATERIALLAR»-Т. 2013г. №4 стр 7-10, и 1 статья опубликовано в традиционных 48- конференций магистров, бакалавров, научных сотрудников ГулГУ, «СОҒЛОМ БОЛА ЙИЛИ».

Публикация работы. По теме диссертации опубликовано 2 статья докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 68 страницах машинописного текста, содержит 5- таблиц и 9- рисунков. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы, включающего отечественных и зарубежных авторов, а также приложения.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Релаксационные процессы в наполненных эластомерах

Наполненные эластомеры представляют собой коллоидные (дисперсные) системы. Они отличаются от обычных коллоидных систем лишь тем, что дисперсная фаза распределена в высоковязкой полимерной среде, имеющей, в свою очередь, сложную структуру. В резиновой и шинной промышленности наибольшее распространение в качестве наполнителя получил технический углерод различных типов. Широко используют также минеральные или «белые» наполнители (активные — высокодисперсные кремнекислоты, силикаты и неактивные — мел, каолин); находят применение и органические наполнители (смолы, пластмассы).

Основная цель введения в резину активных наполнителей— эффект усиления, т. е. улучшение физико-механических свойств резиновых смесей и резин [7]. Механизм усиления до сих пор является предметом широких исследований, результаты которых зачастую противоречивы, что объясняется чрезвычайной сложностью исследуемой системы.

При взаимодействии макромолекул эластомера с активным наполнителем между ними возникают адсорбционные связи, которые по прочности занимают промежуточное положение между межмолекулярными (в неполярных эластомерах) и химическими связями. Именно это обстоятельство, отмеченное Александровым и Лазуркиным, обеспечивает эффект усиления. Благодаря такому промежуточному положению сил связи полимера с активным наполнителем, возникающие в резине при деформации перенапряжения не могут быть больше адсорбционных сил. Если перенапряжение в каком-либо микрообъеме достигнет этой величины, то происходит десорбция напряженных цепей с поверхности наполнителя и напряжение в этих цепях при дальнейшей деформации не возрастает до опасного предела.

Напротив, слабо напряженные цепи, сорбированные на частицах наполнителя, при деформации дополнительно нагружаются. В результате в присутствии наполнителя при деформировании эластомера происходит эффективное выравнивание локальных напряжений. Таким образом, по Александрову и Лазуркину, механизм упрочняющего действия активных наполнителей в эластомерах заключается в том, что наполнитель способствует выравниванию локальных напряжений и приводит к увеличению прочности эластомеров. Поэтому наличие характерных для взаимодействия эластомера с малоактивными и неактивными наполнителями слабых адсорбционных сил уже при малых деформациях будет приводить к отслоению эластомера от поверхности частиц наполнителя и к образованию микроступот. Наличие же сильных (хемосорбционных) сил будет приводить к большим локальным перенапряжениям.

Активный наполнитель приводит к усложнению структуры эластомера, так как возникают новые структурные элементы в виде частиц и агрегатов наполнителя и адсорбционные слои полимера на частицах наполнителя.

В дальнейшем рассматриваются вязкоупругие свойства эластомеров, наполненных техническим углеродом (сажей). В связи с этим в начале главы кратко рассматривается строение саж и физико-химические свойства наполненных эластомеров

1.2 Наполнители резиновых смесей

Эффект от применения наполнителей наблюдается только при значительном количестве их в резиновой смеси, поэтому они применяются в больших дозировках, от 15—20 до 100%, а иногда и более 100% от массы каучука. Наполнители различным образом влияют на свойства резины.

Наполнители принято подразделять на неактивные и активные

наполнители, часто называемые усилителями. Усилители увеличивают предел прочности при растяжении резины, сопротивление истиранию и раздиру. Неактивные, или инертные, наполнители не повышают физико-механических свойств резины. Это различие оказывается достаточно строгим только при применении наполнителей с натуральным каучуком. Таким образом, характер действия наполнителей в значительной степени зависит от природы каучука. Активность наполнителей при применении их с некристаллизующимися каучуками (натрий-дивиниловым, дивинилстирольным, дивинилнитрильным) оказывается значительно выше, чем при применении с кристаллизующимися каучуками (натуральным, бутилкаучуком и хлоропреновым). Если предел прочности при растяжении вулканизатов натурального каучука при применении наиболее активных наполнителей возрастает на 20 — 30%, то предел прочности при растяжении вулканизатов СКВ возрастает в 8—10 раз. Наполнители неактивные в смесях с натуральным каучуком оказываются активными в смесях с натрий дивиниловым и другими синтетическими каучуками, но неактивные наполнители, как правило, не повышают сопротивление вулканизатов этих смесей истиранию.

Усиливающее действие наполнителей наблюдается только в эластичных резинах, в твердых вулканизатах —эбонитах все активные наполнители оказываются инертными. Действие наполнителей в эбонитах проявляется в увеличении твердости и хрупкости эбонита и в повышении температуры размягчения.

Все наполнители в той или иной степени влияют на технологические свойства резиновых смесей, т. е. на способность их шприцеваться, каландроваться, на усадку, на их жесткость; все наполнители повышают твердость и понижают эластичность резины.

Следует отметить, что повышение предела прочности при растяжении под действием активных наполнителей оказывается очень заметным и в невулканизованных резиновых смесях

Инертные наполнители применяются главным образом с целью экономии каучука и удешевления резины. Их применение может приводить к улучшению технологических свойств резиновых смесей и влиять на особые свойства резины, например на стойкость к действию агрессивных сред.

Введением наполнителей можно влиять на физико-механические свойства резины, изменяя их в нужном направлении в соответствии с требованиями и условиями практического применения резиновых изделий.

К активным наполнителям относятся сажи, окись цинка, окись магния, «белая сажа», углекислая магнезия, каолин; к неактивным наполнителям — мел, тальк, барит. [8].

В последнее время стали применяться новые органические наполнители: лигнин, высокополимерные вещества — фенолоформальдегидные смолы, резорцино-формальдегидные смолы, полимеры стирола, а также новые минеральные наполнители — силикаты магния, кальция и др [8].

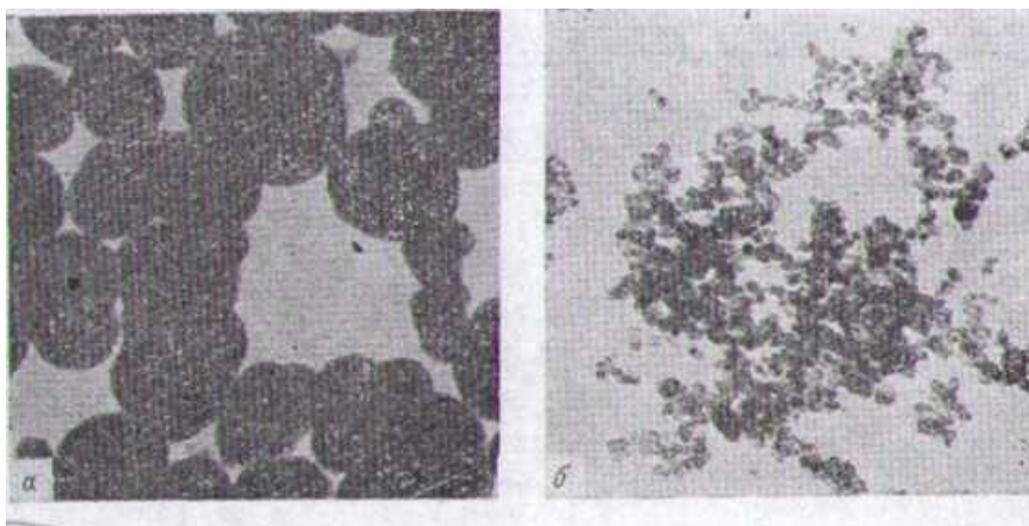


Рис. 1 Электронные микрофотографии частиц технического углерода
а — термического типа (увеличение 100 тыс.); *б* — печного типа (увеличение 50 тыс.)

Строения частиц технического углерода и их структурные

особенности являются предметом обстоятельных исследований. Частица технического углерода состоит из большого числа малых кристаллитов, которые, в свою очередь, состоят из пяти восьми графитовых слоев с размерами 15—30 Å в параллельном и 10—20 Å в перпендикулярном направлении. Кристаллиты связаны между собой химическими связями через неопределенные краевые атомы углерода. Форма частиц по данным электронной микроскопии сферическая или близкая к ней (полиэдр). Наибольшей степенью дисперсности характеризуется технический углерод канального типа (диаметр частиц 200—400 Å), затем печного (400—1000 Å) и термического (1000—3000 Å). На рис.(1.1) приведены электронные микрофотографии частиц технического углерода термического и печного типа.

В процессе получения технического углерода происходит срастание нескольких частиц с образованием между ними химических ковалентных связей, возникающих на участках касания. В результате образуются так называемые первичные агрегаты, силуэты которых приведены по данным на рис. 1.2. Наличие агрегатов, их размер и форма характеризуют так называемую структурность технического углерода. Чаще всего первичные агрегаты, которые выступают как кинетические единицы, состоят из нескольких частиц.

Изучено влияние технического углерода на усилие каучука. Предложено новая модель супер сетчатой структуры. Супер сетчатой структура состоит из необратимых химических сшивок и обратимых физических сшивок в результате взаимодействия технического углерод каучук. [9]. Последние легко разрушаются и легко возникают вновь при дальнейшей обработке и в процессе переработки каучуков в изделия. Затем в резинах при концентрации более 10% (об.) вторичные агрегаты входят в суперсетку, образованную частицами наполнителя.

Адсорбционная и химическая активность технического углерода зависит от строения и состава поверхностного слоя его частиц

Поверхность частиц и той или иной степени образована выходами боковых граней кристалликов, хотя наблюдается и отчетливая склонность к более регулярной ориентации — параллельно поверхности. Боковые грани кристаллитов образуют участки с химической и адсорбционной активностью.

Различная природа активных центров агрегатов технического углерода обуславливает энергетическую неоднородность его поверхности и приводит к широкому спектру взаимодействий полимерных молекул с активным наполнителем (от ван-дер-ваальсовых сил до химических связей). Иначе говоря, адсорбция макромолекул на активном наполнителе может быть различной по природе — от чисто физической на базисных плоскостях частицы технического углерода до водородной связи и химической адсорбции.

Наполнитель образует в массе каучука дисперсную фазу. В случае неактивных наполнителей (мел, каолин, оксид железа и др.) или малого содержания активных наполнителей (технический углерод, активные «белые» наполнители и др.) эта фаза представляет собой изолированные первичные частицы или их агрегаты. Активные наполнители при концентрациях примерно 10—15% (об.) начинают образовывать пространственную сетку, как это характерно и для других дисперсных систем. Такие структурированные дисперсные системы характеризуются повышенной прочностью и вязкостью.

Для понимания процессов структурообразования в наполненных эластомерах важное значение имеют работы Киселева с сотр. [10].

В этих работах исследовалась природа и особенности энергетического взаимодействия активный наполнитель — полимер, адсорбционные явления. В области адсорбции внимание исследователей было направлено на изучение модельных систем: например, изучалось взаимодействие низкомолекулярных углеводов с поверхностью технического углерода. Характер кислородных соединений на

поверхности углеродных материалов был рассмотрен Дубининым.

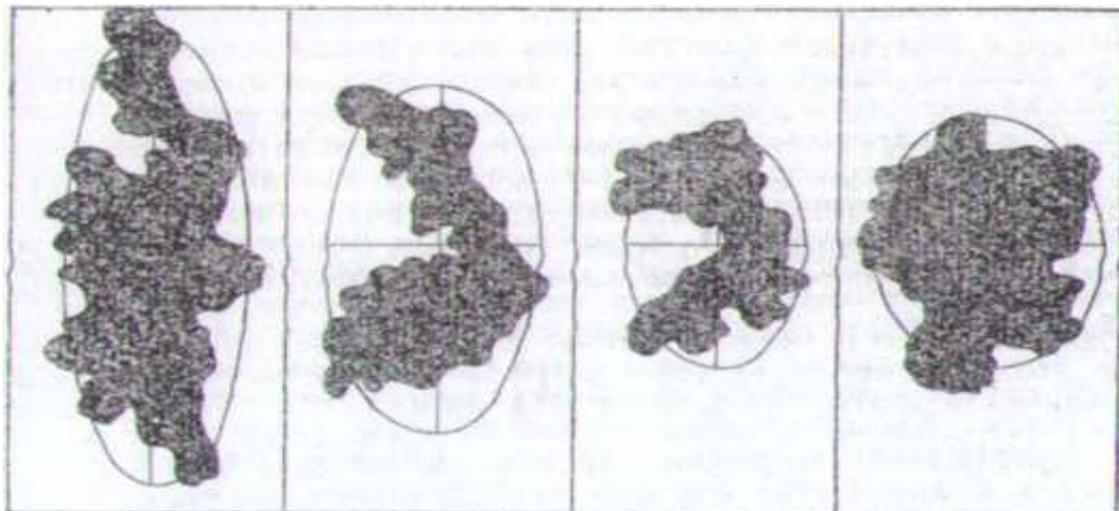


Рис. 2. Силуэты четырех агрегатов активного наполнителя с различной анизотрией и объемом.

Согласно представлениям Ребиндера [11], наполненные эластомеры относятся к коагуляционным дисперсно-коллоидным системам с ярко выраженными тиксотронными свойствами. В соответствии с этим наполненные эластомеры образуют коагуляционную пространственную структуру, которая характеризуется обратимым характером разрушения. Например, структура каучук — наполнитель, разрушаясь под действием внешних сил в процессах деформации, после снятия нагрузок постепенно восстанавливает исходную структуру. Кинетику восстановления структуры характеризует скорость тиксотропного восстановления, которая зависит от природы сил сцепления между частицами и макромолекулами (адгезия). Ребиндер и Маргаритов [11], по-видимому, первые предположили, что вблизи поверхности частиц активного наполнителя эластомер находится в ориентированном состоянии. Это обуславливает упрочнение наполненной системы, пронизанной пространственной структурной сеткой, образованной частицами активного наполнителя. В работе Каргина с сотр. [12] было показано, что суспензия технического углерода в вазелиновом масле обнаруживает ярко выраженную высокоэластичность, хотя отдельно обе составные части

системы высокоэластическими свойствами не обладают. Создана стабильная дисперсия на основе стиролсодержащих сополимеров, полученных из отходов нефтехимического производства, и волокнистых отходов текстильных промышленности. [13].

Структуры технического углерода в суспензиях в углеводородной среде обладают ярко выраженными тиксотропными свойствами. Для изучения процессов структурообразования значительным преимуществом обладает метод электропроводности, который позволяет непрерывно наблюдать кинетику процесса разрушения и восстановления структуры [14]. Электропроводность суспензии технического углерода при развитии в ней структуры увеличивается вследствие образования контактов между отдельными первичными агрегатами.

Для оценки скорости тиксотропного восстановления структуры автором с сотр. [14] было предложено следующее уравнение

$$\lambda_m - \lambda = (\lambda_m - \lambda_0)e^{-b_0 t} \quad (1)$$

где λ_0 и λ_m — соответственно электропроводности предельно разрушенной и полностью восстановившейся структуры; t — время. b_0 — постоянная, характеризующая скорость тиксотропного восстановления структуры.

Скорость тиксотропного восстановления структуры возрастает с увеличением адсорбционной активности технического углерода.

Если уравнение (1) переписать в виде

$$\lg (\lambda_m - \lambda) = \lg (\lambda_m - \lambda_0) - 0,43^{-b_0 t}$$

то по углу наклона зависимости $\lg (\lambda_m - \lambda)$ от t можно найти скорость тиксотропновления структуры, характеризуемую константой

Поверхность частиц активного наполнителя неоднородна, т. е. на ней имеются более и менее лиофильные участки, образующие своеобразную мозаичную структуру. Согласно Таубман с сотр. [15], доля поверхности частиц, занятая лиофобными участками, т. е. коагуляционными центрами, должна быть невелика.

Особым интерес представляет собой активирование малоактивного наполнителя путем хемоадсорбции поверхностно-активного вещества (ПАВ) в том случае, когда частицы наполнителя недостаточно лиофильны по отношению к дисперсионной среде [11]. Наибольшее повышение упрочняющего действия наполнителя каучука под влиянием адсорбции ПАВ достигается при примерно половинном насыщении поверхности частиц. Общепринятая концепция взаимодействия полимера с активным наполнителем предложена в работах Ребиндера, Догадкина и др. Научные основы перевода неактивных наполнителей в активные разработаны Ребиндером и Таубманом.

Сажи являются наиболее распространенными и наиболее активными наполнителями. Особенно велико значение сажи в резинах на основе синтетических некристаллизующихся каучуков. Резины на основе натрий-дивинилового, дивинил-стирольного и дивинил-нитрильного каучуков имеют практическую ценность только благодаря наполнению сажами. Вулканизаты ненаполненных смесей первых двух каучуков имеют низкий предел прочности при растяжении — 15—30 кгс/см².

В качестве усилителя сажа начала применяться с 1910 г., прежде всего в резине для протекторов. Со времени первой мировой войны (1914—1918 гг.) сажа получила довольно широкое распространение в рецептуре резиновых смесей. В настоящее время по потреблению в резиновом производстве сажа стоит на втором месте после каучука. Особенно возросло потребление сажи в связи с применением

синтетических каучуков.

Производство новых видов синтетического каучука, потребность в резинах, обладающих различными физико-механическими показателями, а также постоянное стремление к улучшению рабочих свойств резиновых смесей привело к появлению различных сортов сажи. Если в 1940 г. в Советском Союзе выпускалось всего только два вида сажи: канальная газовая и ламповая, то в настоящее время отечественная промышленность выпускает более 10 различных видов сажи. Основными видами сажи являются канальная газовая, антраценовая, печная газовая, форсуночная, ламповая, термическая и активные и полуактивные печные сажи из жидкого сырья (ТМ-70, ТМ-50).

Основным сырьем для получения сажи служат жидкие углеводородные масла нефтяного и каменноугольного происхождения и газообразные углеводороды. В некоторых случаях к газообразным углеводородам примешивается коксовый газ или другие газы, содержащие большое количество водорода.

Сажи получают путем сжигания сырья при недостатке воздуха в специальных горелках (диффузионные сажи марки Д) или в печах (турбулентные сажи марки Т) или путем термического разложения природного газа (термическая сажа марки ТС).

Основное распространение получил способ сжигания в печах.

Производство сажи состоит из четырех основных стадий: 1) подготовка сырья; 2) процесс получения сажи; 3) выделение сажи из газов и 4) обработка сажи.

Свойства сажи зависят, как показали исследования, не только от качества сырья, но и от соотношения сырья и воздуха, поступающего в печь, и от направления потока воздуха, подаваемого в печь. Советскими исследователями установлено, что, применяя наиболее производительный, печной способ сжигания сырья, можно получить сажу разнообразных технологических свойств и разной степени дисперсности. Установлено

также, что из жидкого сырья — нефтяного и каменноугольного масла можно получить сажу, превосходящую по усиливающей способности газовую канальную и антраценовую сажи, для производства которых необходимы естественный и коксовый газы.

Большая часть саж выпускается в гранулированном виде. Гранулированная сажа является относительно не пылящей, обладает более высокой насыпной плотностью, имеет хорошую текучесть, что облегчает транспортировку ее шнеками, ленточными транспортерами и дозирование автоматическими весами. Перевозка такой сажи может производиться в специальных вагонах, автоцистернах и контейнерах, а также в мешках.[8]

1.3 Действие ПАВ на физико - механические свойства резин

Модификация полимеров и резиновых смесей ПАВ приводит к необходимости изучения влияния ПАВ на различные свойства. Так, в работе [16] Проведено оценка вязкоупругих свойства и найдено взаимосвязь релаксационных процессов с наполнением резиновой смесей мелкодисперсными активированными порошками. При рассмотрении наполненных сеточных каучукоподобных полимеров время экспериментального разрушения клеевых соединений соизмеримо со временем медленной стадии физической релаксации. Доказано, что ПАВ, адсорбируясь на межфазной границе полимер-наполнитель, выполняет роль межструктурного пластификатора, позволяющего регулировать скорость релаксации полимера в саже каучуковом компоненте.

Зависимость работы расслаивания от концентрации ПАВ имеет экстремальный характер. Изменение скорости релаксации наполненных резин, модифицированных ПАВ, очевидно, смещает максимум механических потерь при расслаивании в область более низких

температур. В результате работа расслаивания увеличивается до тех пор, пока растут механические потери в резине при данной скорости разрушения. Максимальная работа расслаивания должна, вероятно, соответствовать максимальным механическим потерям и максимальной скорости релаксации. Чем выше скорость релаксации, тем ниже концентрация перенапряжений в вершине растущей трещины. Увеличение скорости релаксации особенно важно для поверхностного слоя полимера, так как в нем релаксационные процессы протекают медленнее, чем в объеме [17]. Большая подвижность молекул поверхностного слоя способствует, очевидно, более глубокому протеканию диффузионных процессов, которые играют значительную роль в формировании адгезионного контакта. Таким образом, доказано, что введение ПАВ в бутадиен-стирольные резины позволяет в 2-3 раза повысить работу расслаивания склеек ткань-резина.

Разрушение резин при утомлении происходит вследствие развития в них начальных микродефектов. Установлено, что при циклическом деформировании в тонком поверхностном слое резин накапливаются новые химические группы в результате разрыва полимерных молекул. Роль поверхностного слоя в механизме усталостного разрушения объясняется более медленным протеканием релаксационных процессов в поверхностном слое резин, чем в объеме. В связи с этим часть упругой энергии деформации, рассеиваемой в виде механических потерь, локализуется в поверхностном слое. Введение ПАВ улучшает усталостные свойства резин.

Методом ИК-спектроскопии исследована деструкция макроцепей в процессе динамического нагружения резин, модифицированных ПАВ, и установлена ее связь с релаксационными процессами и усталостной выносливостью резин. Из полученных данных следует, что в структуре модифицированных резин не происходит столь резких изменений, как в структуре резин без ПАВ. В результате снижается скорость

механохимической деструкции напряженных связей, что приводит к повышению усталостной выносливости модифицированных резин.

В работе [19] показано, что стеариновая, пальмитиновая и олеиновая кислоты и их соли, используемые в качестве активаторов вулканизации, улучшают технологические свойства смесей и способствуют получению высококомодульных вулканизатов, характеризующихся высоким сопротивлением разрыву и эластичностью. Как отмечалось выше, в рецептуре резиновых смесей помимо жирных кислот широко используются их соли. Стеарат кальция также эффективен, как эквивалентное количество стеариновой кислоты: он повышает скорость вулканизации, но не снижает концентрацию полисульфидных связей.

Растворимые и нерастворимые цинковые мыла влияют не только на кинетику вулканизации эластомеров, но и на скорость релаксации напряжения при растяжении вулканизатов. В присутствии нерастворимых цинковых мыл скорость релаксации напряжения при низких деформациях растяжения высока, что обусловлено молекулярным скольжением вследствие присутствия микроагрегатов молекул мыла. Скорость релаксации при низких степенях растяжения можно снизить применением растворимых цинковых мыл. Так, фирмой «Дархел Роматериалз» (Великобритания) [20] вместо стеариновой кислоты предложено использовать 2-этилгексаноат цинка, который улучшает показатели релаксации напряжения и сопротивления ползучести.

Одним из важнейших факторов, связанных с использованием ПАВ в резинах, является их существенное влияние на релаксационные свойства последних.

В работе [21] ПАВ в качестве эльгаторов полимерной эластомерных материалов для производства латексов бутадиен нитрилных каучуков.

1.4 Влияние ПАВ на диспергирование технического углерода и других ингредиентов резиновых смесей

Проведенный на основании метода определения параметров растворимости и диффузии низкомолекулярных веществ в эластомерах расчет для сопоставления времени полного выравнивания концентраций вулканизирующих агентов в объеме полимера и времени начала гелеобразования показал, что первые акты взаимодействия вулканизирующих агентов между собой и с полимером происходят в условиях неоднородного распределения реагентов по объему полимера. Это приводит к неравномерному распределению поперечных связей в вулканизате. Как показано в работе [22] Приведены результаты исследований флокулирующей способности новых четвертичных аммониевых солей низко и высокомолекулярной структуры различной природы при взаимодействии с промышленным материалом, СКМС. Выявление закономерности влияния рН среды на дестабилизацию латекса показывают общность механизма флокуляции латекса СКМС-30 АРК катионным полиэлектролитом и высокомолекулярным поверхностно - активным реагентом [23].

В настоящее время знания в области системы эластомеров - наполнителей базируются на практическом опыте, который показывает, что высокое значение тангенса угла механических потерь (гистерезисные потери) $tg \delta$ связано с низкой степенью диспергирования наполнителя. Высокое значение $tg \delta$, с другой стороны, коррелирует с высоким коэффициентом потерь. Это предполагает, что система эластомер - наполнитель поглощает большую часть применяемой энергии.

В системе эластомер-наполнитель-низкомолекулярная добавка высокое значение $tg \delta$ коррелирует с высоким коэффициентом

диспергирования. Единственно возможное объяснение этого явления в данной системе из трех ингредиентов (наполнитель+ эластомер+ добавка) - это превращение энергии в обменных процессах сегментов эластомера. Это может обуславливаться увеличением объема вязкоупругого материала после введения низкомолекулярной добавки с высокой тенденцией к миграции под действием сдвига. Вероятно, происходит сегментный обмен в клубках каучука, поскольку добавка будет стремиться оставить свободные, незанятые участки, что облегчает процесс миграции. Однако это предполагает хорошо диспергируемую добавку, следовательно, высокое значение $tg \delta$ равняется высокому коэффициенту диспергирования.

Во многих случаях технологические промоторы являются одновременно и диспергаторами и смазками. Наиболее явно это относится к стеариновой кислоте и ее производным.

Различные модели описывают механизм действия технологических промоторов. Модель растворимости Лебланка позволяет описать различное воздействие технологических промоторов в полимерной матрице [24].

Растворимые технологические промоторы приводят к набуханию молекул полимера, что отражает их определенное положение внутри полимерной структуры. Это может проявляться в снижении вязкости и незначительном изменении вулканизационных характеристик. Такие технологические промоторы рассматриваются как внутренние смазки или диспергирующие агенты.

Нерастворимые технологические добавки равнозначны неактивным наполнителям, т.к. они тонко диспергированы в полимерной матрице. Они мигрируют под действием напряжения на поверхность, смазывая, таким образом, полимерную матрицу. Данные технологические промоторы описываются как наружные смазки.

Современные требования резиновой промышленности к технологическим промоторам - это эффективность их действия при малых количествах и соотношение между ценой и качеством. Общий подход промышленности по производству технологических промоторов заключается в выпуске продуктов, предназначенных для определенной области применения. Поэтому почти невозможно дифференцировать диспергаторы и смазочные вещества.

Известно, что введение ПАВ в резиновую смесь приводит к улучшению перерабатываемости резиновых смесей при их изготовлении [13]. При этом, как правило, наблюдается ускорение процессов внедрения технического углерода в резиновую смесь и формирования вязкостных характеристик смеси, что обеспечивает сокращение продолжительности смешения. Для этой цели могут быть использованы ПАВ различной природы и различных классов:

- смеси цинковых солей высокомолекулярных жирных кислот;
- композиции, содержащие в своем составе ароматические эфиры, спирты или гликоли;
- калиевые и натриевые мыла смесей жирных кислот с малой ненасыщенностью;
- металлические соли жирных кислот (кальциевые соли ненасыщенных жирных кислот и эфиры высокомолекулярных жирных кислот);
- продукты оксиэтилирования жирных кислот и спиртов и другие.

Влияние ПАВ на распределение труднорастворимых и порошкообразных ингредиентов объясняется следующим образом: во-первых ПАВ понижает поверхностное натяжение твердых частиц порошкообразных ингредиентов, что способствует лучшему их распределению в каучуке; во-вторых, адсорбируясь на частицах ингредиентов, ПАВ образует адсорбционный слой, препятствующий агломерации частиц; в-третьих, часть труднорастворимых ингредиентов

растворяется в ПАВ. Кроме того, диспергирующее действие ПАВ связывают с эффектом Ребиндера, основанном на том, что вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ на поверхности клиновидных дефектов и микротрещин, возникающих при воздействии на твердые частицы механических нагрузок, образуются адсорбционные слои, которые, достигая устья микротрещин, препятствуют их смыканию после снятия нагрузок и тем самым облегчают диспергирование.

Эффективность действия ПАВ как диспергатора технического углерода мало зависит от структуры неполярной части молекулы ПАВ. Влияние ПАВ на степень диспергирования технического углерода (при постоянной длине алкильного радикала) возрастает в ряду спирт → кислота → оксиэтилированная жирная кислота (ОЖК) (9), что обусловлено их различной адсорбционной способностью.

Известно [25], что комбинация стеариновая кислота / цетиловый спирт подавляют адсорбцию друг друга, а в случае комбинации Ст.К / ОЖК адсорбция превышает аддитивное значение. Влияние комбинации ПАВ на диспергирование технического углерода показало, что введение первой из комбинаций ПАВ практически не влияет на распределение и диспергирование технического углерода, в то время как в присутствии второй комбинации значительно повышается степень диспергирования наполнителя в полимерной

матрице по сравнению со смесями без ПАВ или содержащими индивидуальные вещества.

Выявленные закономерности действия ПАВ различной структуры как диспергаторов технического углерода П-234 (при его содержании 50 мас. ч.) сохраняются и при других степенях наполнения, а также при изменении дисперсности наполнителя. Однако изменение химического состава поверхностного слоя частиц технического углерода (повышение содержания кислородсодержащих групп) приводит к тому, что в присутствии ОЖК и неололов относительная степень диспергирования

увеличивается, а при использовании жирных кислот и спиртов наблюдается обратный эффект, обусловленный, по-видимому, тем, что ПАВ адсорбируются на разных участках поверхности адсорбента.

Полученные данные говорят о том, что прямой корреляции между максимальной равновесной адсорбцией ПАВ и эффективностью их действия как диспергаторов технического углерода не наблюдается: адсорбционная способность ОЖК меньше, чем у стеариновой кислоты, а ее влияние на степень диспергирования наполнителя более значительно. Очевидно, действие ПАВ определяется не столько суммарной величиной адсорбции, сколько адсорбцией ПАВ на активных центрах поверхностного слоя наполнителя. Следовательно, в качестве критерия адсорбционной активности ПАВ при прошозировании их влияния на диспергирование технического углерода может быть предложена величина максимальной равновесной адсорбции, отнесенная к степени гидрофобное молекулы ПАВ.

В работе [25] в качестве критерия при выборе ПАВ как диспергатора наполнителей резиновой смеси предлагается использовать величину критической концентрации ассоциации. Отмечается, что на стадии изготовления эластомерной композиции наиболее эффективными диспергаторами компонентов являются те ПАВ, склонность которых к первичной ассоциации в эластомере ниже. По улучшению степени диспергирования технического углерода ПАВ (при одинаковой длине алкильного радикала) располагаются в следующий ряд: жирная кислота > соль кислоты > жирный спирт. Кроме того, установлено, что сочетание двух ПАВ различной природы, как правило, обладает более высокой диспергирующей способностью, поскольку склонность к ассоциации в полимерной композиции основного ПАВ понижается.

Эффективность действия ПАВ определяется их химическим строением. На примере шприцуемости производительность, скорость шприцевания и критическая скорость шприцевания, определяемая как

начало искривления поверхности экструдата, возрастают с усилением лиофильной части ПАВ [25].

Повышение скорости шприцевания авторы работы [26] связывают с миграцией малых добавок ингредиентов - ПАВ на поверхность раздела резиновая смесь - стенка корпуса и образованием в связи с этим смазки, облегчающей скольжение резиновой смеси по металлу.

К важным техническим характеристикам резиновых смесей относятся адгезия и конфекционность, определяющие особенности их взаимодействия с металлическими поверхностями, кордными тканями и друг с другом. Существенную роль в формировании адгезионной связи играет химическая природа контактирующих тел, способность одного из веществ смачивать микронеровности на поверхности другого и затекать в них. Определенное влияние на формирование адгезионного контакта оказывают также процессы взаимодиффузии макромолекул на границе раздела контактирующих поверхностей. В свою очередь, способность к диффундированию зависит от подвижности фрагментов макромолекул.

При определенном содержании ПАВ способны увеличивать подвижность фрагментов макромолекулы или их ассоциатов. При этом создаются предпосылки для образования прочного соединения в системе полимер-полимер за счет повышения их взаимодиффузии и месте контакта. В присутствии ПАВ улучшается взаимодействие компонентов в системе полимер-каучук, причем наибольшая эффективность достигается в области критической концентрации мицеллообразования ПАВ.

В работе [27] отмечается, что ПАВ по-разному влияют на адгезионную прочность: меняют поверхностное и межфазное натяжение полимера в жидком и твердом состояниях, конформацию макромолекул и структуру полимера, а также способны образовывать слабые граничные слои и снижать внутреннее напряжение в адгезионных соединениях.

На примере стеариновой кислоты была изучена зависимость адсорбции ПАВ от температуры при 20, 40 и 80°C. С увеличением температуры

вид изотермы адсорбции изменяется: при 80°C в области исследованных концентраций исчезает ступенька, что указывает на отсутствие ассоциации молекул кислоты. Максимальная адсорбция при этом не изменяется.

При проведении соадсорбции ПАВ и низкомолекулярных ингредиентов из «-гептана на печном техническом углероде отмечено, что адсорбция композиции в зависимости от концентрации может быть равна, ниже и выше адсорбции индивидуальных веществ. Первое наблюдали при соадсорбции стеариновой кислоты и сульфенамида М, второе - в случае комбинации стеариновой кислоты и спирта, что, по-видимому, связано с взаимодействием в растворе гидрофильных концов исследуемых веществ с образованием водородных связей, третий тип зависимости - для комбинации стеариновой кислоты и оксиэтилнрованных продуктов. При этом адсорбция композиции в 3,5 раза превышает соответствующее аддитивное значение, что, вероятно, связано с взаимной активацией ПАВ в системах.

Таким образом, исследованные ПАВ при введении их в резиновую смесь проявляют по отношению к техническому углероду адсорбционную активность, зависящую от их строения. Это позволяет предположить, что они являются диспергаторами технического углерода и могут использоваться для улучшения распределения наполнителя в полимерной матрице, а, следовательно, и для регулирования свойств наполненных резиновых смесей.

Структура полимерной серы в присутствии наполнителя существенно меняется [29]. А это, в свою очередь, меняет характер протекания различных химических реакций. Эффект усиления связан с концентрацией связей на поверхности частиц или вблизи нее.

Большое значение для усиления имеет химическая модификация поверхности наполнителей, изменяющая их природу [30].

Установлено, что на процесс адсорбции молекул полимер; на поверхности частиц наполнителя влияет ее модификация ПАП. В общем, механизм этого процесса можно представить следующим образом. Вследствие дифильного строения молекул ПАВ их ориентированная хемосорбция вызывает гидрофобизацию поверхности частиц наполнителя. В неводных углеводородных средах это способствует повышению стабильности систем, а в полярных средах вызывает флокуляцию. Конечный эффект влияния ПАВ на структуро- образе ванне будет зависеть от характера адсорбционной связи наполнителя с ПАВ и возможности вытеснения последнего с твердой поверхности полимером. Хемосорбционные взаимодействия очень специфичны и реализуются только при определенных сочетаниях пар компонент - твердой фазы и ПАВ. Поверхности ют- слой природы (кварц, каолин и т.п.) необратимо связывают катионо- активные ПАВ - аминопроизводные и активируются ими. В результате исследования механизма адсорбции цетилтриметиламмонийбромида на аэросиле показано, что адсорбция в данном случае носит смешанный характер: вначале происходит необратимая химическая адсорбция катионного ПАВ с образованием нерастворимого продукта, а затем обратимая физическая [30]. Материалы основного характера (кальцит, оксид цинка и т. и.) хемосорбируют только анионоактивные ПАВ - жирные кислоты; и лишь амфотерные материалы, например двуокись титана, химически взаимодействуют с ПАВ обоих типов. Причем в случае анионных ПАВ существенна роль электростатических взаимодействий при адсорбции [31]. Неиногенные ПАВ адсорбируются физически обратимо и могут вытесняться из поверхностного слоя. В отличие от перечисленных ПАВ соли жирных кислот хемосорбируются на поверхностях любой природы. Исследовано [32] влияние дозировки нанотрубок (2,5-10 частей на 100 частей каучуков), их модификации ПАВ и диспергирующими агентами на упруго

прочности динамические свойства и проницаемости резин на основе нитрильного каучука.

Установлено, что при введении 3,5 частей модифицированных углеродных нанотрубок достигается высокая степень диспергирования наполнителя в эластомерных матрицах. Кроме того, в присутствии ПАВ изменяются условия избирательного смачивания поверхности наполнителя полимерной фазой. При этом в случае улучшения смачивания прочность минерально-полимерных структур увеличивается, а в случае ухудшения - уменьшается.

Характер адсорбционного взаимодействия между наполнителем, каучуком и ПАВ меняется, если в системе присутствует оксид цинка, особенно если в качестве наполнителя используется диоксид кремния [33]. Известно, что поливалентные ионы металлов адсорбируются на поверхности частиц диоксида кремния.

Вследствие солубилизации оксида цинка органическими кислотами, всегда содержащимися в эмульсионных каучуках, в системе образуются ионы цинка, адсорбирующиеся на поверхности частиц диоксида кремния. В результате этого происходит ослабление адсорбционного взаимодействия наполнитель - каучук и ингибирование эффекта усиления. Если же образование растворимых цинковых соединений в системе происходит после того, как в смесь введен диоксид кремния, то это не влияет на конечные свойства смеси.

Таким образом, солубилизация оксида цинка органическими кислотами является одним из важнейших факторов, определяющих порядок введения активатора и наполнителя, технологические свойства вулканизатов. Было выявлено, что в присутствии минимального количества оксида цинка разницы в поведении двух типов органических кислот практически нет. Однако в отсутствие ионов цинка коэффициент истирания для смесей, содержащих жирную кислоту, значительно выше, чем для смесей, содержащих смоляную кислоту-. По показателю адгезии

зависимость обратная. Оба эти эффекта объясняются миграцией жирной кислоты в отсутствие ионов цинка к поверхности вулканизата. Смоляные кислоты, как более растворимые в полимере, не обеспечивают таких эффектов.

1.5 Использование ПАВ в качестве пластифицирующих агентов в резинах

Реологические свойства характеризуют поведение материала при различных видах и режимах деформирования, они определяют способность и особенности течения материала при переработке. При введении ПАВ могут изменяться вязкость и текучесть полимерных систем, однако в одной и той же системе их влияние на эти свойства проявляются не одинаково в зависимости от химического состава добавок, их концентрации. Кроме того, действие ПАВ проявляется по-разному в среде полярной и неполярной, инертной по отношению к наполнителю и активно с ним взаимодействующей.

Степень влияния ПАВ на изменение реологических свойств каучуков и резиновых смесей определяется строением ПАВ. Так, введение в структуру молекулы ПАВ ароматического кольца приводит к понижению пластифицирующего действия амидов по сравнению с амидами жирных кислот [34]. Такое различие в действии ароматических и жирных амидов обусловлено тем, что жирные амиды обладают большей гибкостью из-за свободного вращения вокруг С - С-связей.

Исследование влияния ПАВ на реологические свойства показало что зависимости, полученные для СКИ-3, сохраняются и для наполненных смесей на его основе, однако относительное изменение вязкости по Муни в последних несколько меньше.

Влияние ПАВ на реологические свойства наполненных резиновых смесей зависит от степени наполнения. В высоконаполненных смесях при

добавлении ПАВ независимо от их природы и концентрации прочность структур эластомер - наполнитель уменьшается. При средних наполнениях физически адсорбирующиеся ПАВ способствуют снижению прочностных сажекаучуковых структур независимо от концентрации, действие же хемосорбирующихся ПАВ зависит от их концентрации.

Влияние малого содержания ПАВ на реологические свойства резиновых смесей зависит от режима введения.

Введение ПАВ приводит к увеличению производительности и скорости шприцевания. Эффект эластической турбулентности для смесей, содержащих ПАВ, наблюдается при гораздо больших скоростях шприцевания, чем для смесей без ПАВ. Степень влияния ПАВ на эти свойства возрастает в ряду: спирты >кислоты>оксиэтилированные продукты.

Для характеристики перерабатываемости резиновых смесей используют целый ряд параметров и понятий, отражающих поведение резиновых смесей в условиях конкретного технологического процесса (резиномешение, вальцуемость, шприцуемость, каландруемость и т.п.) или свойства резиновых смесей на отдельных стадиях переработки (вязкость, хладотекучесть, адгезионная прочность и другие). При более широком подходе перерабатываемость резиновых смесей определяется их способностью к сдвиговому течению в условиях различных скоростей и напряжений сдвига, т.е. реологическими свойствами и структурно-дисперсными параметрами. ПАВ обладают способностью адсорбироваться на поверхности раздела фаз в резиновой смеси и проявлять свойства структурного пластификатора каучуковой матрицы, открывая возможность регулирования структурно-дисперсных параметров и вязкостных характеристик резиновых смесей, выступая таким образом как технологические добавки. Отнесение эффективности действия ПАВ к той или иной характеристике резиновой смеси крайне затруднено, вследствие их полифункциональности.

Стеариновая кислота и соли жирных кислот не просто облегчают диспергирование труднорастворимых окислов металлов, ускорителей и наполнителей, но в значительной мере изменяют структуру полимера .

От способности ПАВ снижать величину внутренних напряжений при формировании покрытий из ненасыщенных полиэфиров, увеличивать подвижность полимерных звеньев и изменять характер надмолекулярных структур зависит повышение износостойкости адгезии покрытий к подложке. Эти эффекты в значительной степени определяются строением и концентрацией ПАВ и его сродством к полимеру. С увеличением концентрации ПАВ структура полимера изменяется в сторону возникновения укрупненных образований с резкими границами раздела фаз .

Взаимодействие ПАВ - полимер протекает по молекулярному механизму. Это сопровождается не только адсорбцией ПАВ на межфазной границе, но и проникновением молекул ПАВ в приповерхностные слои упорядоченных структур с увеличением доли неупорядоченной части структуры полимера. Результатом этого в резинах, модифицированных линейными анионными ПАВ, является снижение размера глобул. Все это позволяет рассматривать ПАВ как структурные пластификаторы, меняющие межмолекулярное взаимодействие и влияющие на структурообразование полимеров.

Наполненные резиновые смеси представляют собой дисперсию или раствор наполнителей и низкомолекулярных ингредиентов в каучуке. Процессы адсорбции, происходящие на границе раздела фаз в наполненной смеси, играют большую роль в создании ее структуры, а, следовательно, и свойств [13,35].

1.6 Влияние природы высших жирных кислот на свойства резин

Влияние длины углеводородного радикала жирных кислот на свойства резин.

Изучено, влияние технологических добавок на основе жирных кислот на свойства резин на основе БСК наполненных высокодисперсных кремнокислотным наполнителем. Показано улучшения вулканизационных и физико-механических показателей резин на основе растворных каучуков.[36]. Вулканизацию проводили в присутствии 1/15 моля испытуемой кислоты, начиная от муравьиной и заканчивая C_{19} , эффект вулканизации определяли по сопротивлению разрыву. Оказалось, что если результаты испытаний изобразить графически, то получаются две кривые, на одной из которых - прочность вулканизатов, содержащих кислоты с четным числом атомов углерода, на другой - с нечетным. Кислоты от C_1 до C_9 лежат выше смежных с ними кислот с четным количеством атомов углерода, кислоты от C_{11} до C_{19} находятся ниже соответствующих кислот с четным количеством атомов углерода; при C_{10} кривые перекрещиваются. Таким образом, кислоты располагаются в периодический ряд, аналогичный ряду для температур плавления или темплат кристаллизации.

Влияние жирных кислот на вулканизацию резиновых смесей исследовано в работах [37-38]. Однако зависимость процесса вулканизации и свойств вулканизатов от химического строения кислоты, в частности длины ее углеводородного радикала, изучена недостаточно.

В [39-40] было показано, что алифатические карбоновые кислоты с короткой цепью, например, капроновая, не оказывают значительного активирующего действия. С увеличением длины углеводородного радикала активирующее действие кислоты усиливается.

Авторами работ [40-41] установлено, что жирные кислоты с короткой углеводородной цепью оказывают более ярко выраженный пластифицирующий эффект, чем их гомологи с более длинной гидрофобной частью молекулы.

В работе исследовано влияние длины углеводородного радикала жирной кислоты на свойства ненаполненных резин на основе натурального каучука (НК). Из данных, представленных в табл. 1.1, следует, что с увеличением длины углеводородного радикала кислоты (т.е. с повышением ее молекулярной массы) снижается сопротивление разрыву и напряжение при 300 % удлинения вулканизатов.

Поскольку величина напряжения при 300% удлинения является косвенной характеристикой плотности пространственной сетки вулканизата, на основании этих данных можно сделать вывод о том, что в присутствии кислоты с малой молекулярной массой (капроновая кислота) происходит более интенсивное структурирование. Этот вывод подтверждается также результатами определения стойкости к подвулканизации резиновых смесей (рис.2).

Таблица 1

Физико-механические показатели резины из НК (в оптимуме вулканизации), содержащих эквимолекулярное количество жирных кислот с различной молекулярной массой

Наименование кислоты	Формула кислоты	Молекулярная масса кислоты	Сопротивление разрыву, МПа	Сопротивление раздиру, кН/м
Капроновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	116	31,8	127
Миристиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	228	29,9	123
Пальмитиновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	256	29,0	122
Стеариновая	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	284	28,7	123

Образование связей меньшей степени сульфидности при использовании низкомолекулярной кислоты объясняется тем, что с

уменьшением длины углеводородного радикала ускоряется диссоциация кислоты на ионы. Благодаря этому активный комплекс, состоящий из ускорителя, оксида цинка и жирной кислоты, быстрее присоединяется к полимеру.

Результаты работы показали, что для получения резиновых смесей и вулканизатов с оптимальными свойствами следует применять комбинацию кислот с различной молекулярной массой.

Если капроновая (C_6) или энантовая (C_7) кислоты не являются активаторами, то стеариновая (C_{18}) и еще в большей степени бегеновая (C_{22}) кислоты обеспечивают резкое повышение качества вулканизатов.

В то же время изучая закономерности вулканизации НК серой в присутствии меркаптобензтиазоля цинка (Zn-МБТ), ZnO и цинковых солей жирных карбоновых кислот (Zn-мыло), содержащих 6,10,14,18 и 22 атома углерода, Шееле обнаружил [42] существенное увеличение скоростей сшивания и расхода серы с повышением концентрации ускорителя вплоть до мольного соотношения (Zn-МБТ) : (Zn-мыло)=2, не зависящее от типа цинковой соли. По достижении указанного соотношения скорости расхода серы и сшивания остаются постоянными. Причину повышения скоростей сшивания и расхода серы Шееле связываем с общим увеличением растворимости Zn-МБТ в присутствии цинковых солей. Появление области постоянной скорости расхода серы рассматривается как следствие образования микроагрегатов ускорительной системы, концентрация которых возрастает с ростом длины углеводородного остатка. Такое объяснение наблюдаемых эффектов вполне правомочно, поскольку резкое снижение энергии активации в присутствии Zn-солей с 28-30 до 19-20 ккал /моль, обнаруженное авторами работы [43], может быть обусловлено протеканием химических реакций внутри мицелл или при их участии.

Это коррелирует с возрастающей склонностью солей жирных кислот при увеличении молекулярной массы образовывать мицеллярные

растворы с частицами определенной структуры. Обнаруженное в работе [44] снижение энергии активации в присутствии цинковых солей с 117-126 до 80-84 кДж/моль можно рассматривать как указание на эффект мицеллярного катализа.

Авторами работы проведены исследования адсорбции ПАВ и низкомолекулярных ингредиентов из углеводородной среды на поверхность тонко-дисперсного высокоактивного технического углерода. В результате было обнаружено, что увеличение длины углеводородного радикала жирной кислоты приводит к уменьшению ее равновесной растворимости в н-гептане и максимальной адсорбции. Кислота нормального строения (тридекановая) адсорбируется сильнее, чем соответствующий ей изомер (тридециловая). Введение ароматического кольца в структуру кислоты значительно снижает ее растворимость и адсорбцию.

Влияние ПАВ, различающихся длиной и структурой гидрофобной и гидрофильной частей молекул, а также адсорбционной активностью по отношению к техническому углероду на степень его диспергирования (v) в смесях. В качестве объектов исследования использованы следующие ПАВ: жирные кислоты с C_{10} - C_{17} ; цетиловый спирт; оксиэтилированная жирная кислота (ОЖК); оксиэтилированные жирные спирты (цеонолы) с C_{18} и степенью оксиэтилирования E_{10} и E_{14} ; а также комбинации этих ПАВ (взятых в соотношении 1:1). Введение ПАВ в резиновые смеси позволяет снизить удельные энергозатраты на смешение, причем, чем выше активность полярной части молекулы ПАВ, тем значительно эффективнее их действия. Одновременно ускоряется внедрение технического углерода в смесь. Некоторое повышение степени его диспергирования наблюдается с уменьшением длины углеводородного радикала молекулы ПАВ при использовании кислоты нормального строения по сравнению с ее изомером, а также ненасыщенного ПАВ по сравнению с насыщенным (табл. 2).

Таблица 2

Показатель	Наименование кислоты						
	эталон	Ст. кислота	олеиновая	тридекановая	тридециловая	Каприновая	ОЖК
v, %	76,1	80,3	82,1	83,2	80,7	85,7	93,2

Исследование ряда ПАВ на реологические свойства СКИ-3 и наполненных резиновых смесей на его основе показало, что степень влияния жирных кислот на вязкость по Муни определяется строением каучука и падает в ряду кислот: стеариновая→ тридекановая→ каприновая, т.е. снижение длины углеводородного радикала при равной концентрации ПАВ в каучуке приводит к проявлению более выраженного пластифицирующего эффекта, что не противоречит известным данным. Кроме того, кислоты нормального строения вызывают большее падение вязкости, чем их изомеры с одинаковой длиной углеводородного радикала при равной концентрации. Выявленные зависимости влияния строения жирных кислот на вязкость по Муни справедливы и для жирных спиртов, однако, при одинаковой концентрации относительное снижение вязкости каучука в присутствии кислот несколько выше.

Углерод технический модифицирован гидроксил силиконовым маслом для повышения совместимости силиконовым каучуком. Результаты показали, что поверхности модифицированный технический углерод имел повышенную совместимость с силиконовым каучуком по сравнению с немодифицированным техническим углеродом.[45]

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Характеристика исходных веществ.

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

1. Стеариновая кислота (ГОСТ 6484-64) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Порошок белого, серого или светло-коричневого цвета, $d = 0,84 - 0,99\text{г/см}^3$, $T_{\text{пл}}=52 - 75^\circ\text{C}$, йодное число $0-31 \text{ г J}_2/100 \text{ г}$ продукта, кислотное число $190-220 \text{ мг КОН/ г}$ продукта.

2. Изопреновый каучук (СКИ-3) ГОСТ 14925-79

Непредельность $94 - 98\%$, $T_{\text{ст}}= -68 \div -70^\circ\text{C}$, $\rho=910 - 920 \text{ кг/м}^3$.
Вязкость по Муни $55 \div 75$, пластичность $0,3 - 0,48$. Содержание звеньев:

цис-1,4, - $92\div 99\%$, транс-1,4, - $0 \div 4 \%$, транс-1,2, - $0 \div 2\%$,

транс-3,4 - $1 \div 3 \%$.

3. Натуральный каучук (НК)(Сертификат)

$T_{\text{ст}} = -70 \div -72^\circ\text{C}$, $\rho=910-930\text{кг/м}^3$. При обычной температуре жесткий и эластичный материал. Натуральный каучук - природный материал, который состоит на 90% из полимера изопрена, остальные 10% составляет смесь сахаров, белков, смол и других веществ. Молекулы НК имеют строго определенное, регулярно повторяющееся расположение звеньев изопрена в пространстве. Натуральный каучук по эластическим свойствам превосходит все известные синтетические каучуки. В рецептуре шинных резин чаще всего применяется в пластифицированном виде.

4. Бутадиен- α -метилстирольный каучук (СКМС-30 АРКМ-15)

(ГОСТ 11138-78)

СКМС - продукт сополимеризации бутадиена с α -метилстиролом. Вязкость по Муни при 100°C (4 мин) = 32 ÷ 58, $\rho = 0.9288$ г/см³, $T_{г}$ = -52°C. Каучук СКМС-30 АРКМ-15 получается низкотемпературной полимеризацией (буква А), с регулируемой молекулярной массой (буква Р), в присутствии мыл кислот канифоли (буква К), маслonaполненный (буква М) с содержанием масла 15 %.

5. N, N' - Дифенилгуанидин (ДФГ) (ТУ 2491-001-43220031-2001)
(C₆H₅NH)₂C=NH

6. Технический углерод П-245 (ГОСТ 7885-86).
Высокодисперсное вещество. Средний диаметр частиц от 19 до 25 нм.

7. Оксид цинка (ГОСТ 202-84) ZnO

Белый порошок. $T_{пл} = 1800^\circ\text{C}$, $d = 5,47 \div 5,66$ г/см³, размер частиц 0,11 ÷ 0,30 мк, чистота 99,8%.

8. Сульфенамид Ц (N-циклогексил-2-бензотиазолилсульфенамид)

ТУ 113-00-05761637-02-95

$T_{пл} = 103^\circ\text{C}$, $T_{самоспл} = 305^\circ\text{C}$. Не растворяется в воде; растворяется в бензине, бензоле. Ускоритель серной вулканизации.

9. Сульфенамид М (N-оксидадиэтилен-2-бензотиазолилсульфенамид) ТУ-14-756-78 $T_{пл} = 103^\circ\text{C}$, $T_{воспл} = 140^\circ\text{C}$, $T_{самоспл} = 305^\circ\text{C}$. Не растворяется в воде; растворяется в бензине, бензоле. Ускоритель серной вулканизации.

10. Сера техническая (ГОСТ 127-93)

Серо-желтый или зеленоватый порошок. $T_{пл} = 114^\circ\text{C}$, $\rho = 3070$ кг/м³.

Сера - вулканизирующий агент.

11. Нерастворимая сера, полученная по особой технологии. Полимерная сера не выцветает на поверхность резиновых полуфабрикатов, даже при увеличенных дозировках сохраняются клейкость изделий и высокая прочность связи между деталями в вулканизованном виде. Полимерная сера нерастворима в каучуке и органических растворителях.

12. ФАЖК- фосфатированных алкилоламидов жирных кислот

Все применяемые при изготовлении резиновых смесей ингредиенты удовлетворяли требованиям соответствующих стандартов. Смеси изготавливались на лабораторных вальцах размером 160x300мм, фрикция 1:1,2. Режим смешения в каждом конкретном случае отработывался с учетом типа каучука.

2.2 Получение фосфатированных алкилоламидов жирных кислот (ФАЖК)

Получение ФАЖК осуществляется путем конденсации алкилоламидов жирных кислот с фосфатирующим агентом и диэтаноломином по методике [46]. В круглодонную колбу, снабженную термометром, мешалкой и прямым холодильником помещают $5 \cdot 10^{-3}$ кг (0,14 моля) моно или диэтанотида (0,13 моля) дистиллированных жирных кислот хлопкового сапстока и $7,5 \cdot 10^{-3}$ кг (1,1 моля) моноэтанотида или диэтанотида 0,7 моля. Однородную массу нагревали до 120°C и при этой температуре в течение 25 минут отбирали выделяющуюся воду (0,8 моля). Выход фосфатированных алкилоламидов жирных кислот составлял 97,98%.

ИК-спектры ФАЖК снимали из пленок на приборе ИР- 20 в областях $900-3300 \text{ см}^{-1}$ [47]

2.3 Определение степени диспергирования наполнителей в резиновых смесях

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

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

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

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

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 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.

Таблица 3

Параметры категорий размеров агломератов

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

Таблица 4

Параметры классов оценки степени диспергирования

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

2.4. Определение технологических свойств резиновых смесей в процессе пластификации

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

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

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

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

Исходя из кинетических кривых, полученных на пластикордере «Брабендер», 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.

Г Л А В А 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

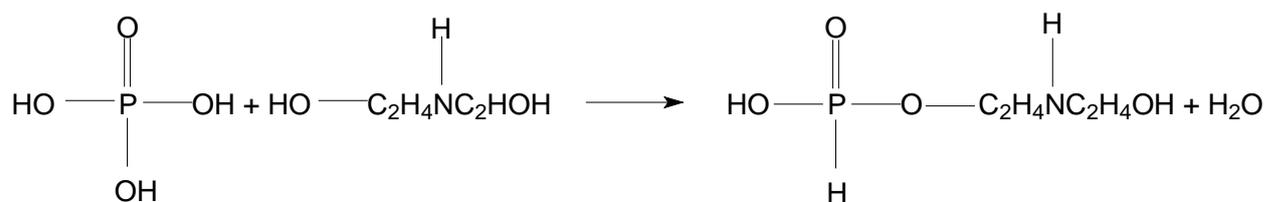
3.1 Физико- химические свойства фосфатированных алкилоламидов жирных кислот

Известно, что физико-химические свойства ускорителей являются важнейшей характеристикой, определяющей комплекс технологических свойств эластомерных композиций. Как правило, природа и тип ускорителя играют немаловажное значение при оценке кинетики вулканизационных процессов. В литературе [48] достаточно подробно рассмотрено влияние азотсодержащих ускорителей на кинетику вулканизации каучуков различной природы. Однако отсутствуют сведения о роли боковых алкильных заместителей электродонорного характера при сочетании с электроакцептором (азота в аминах) на процесс структурирования эластомеров, либо они изучены крайне недостаточно.

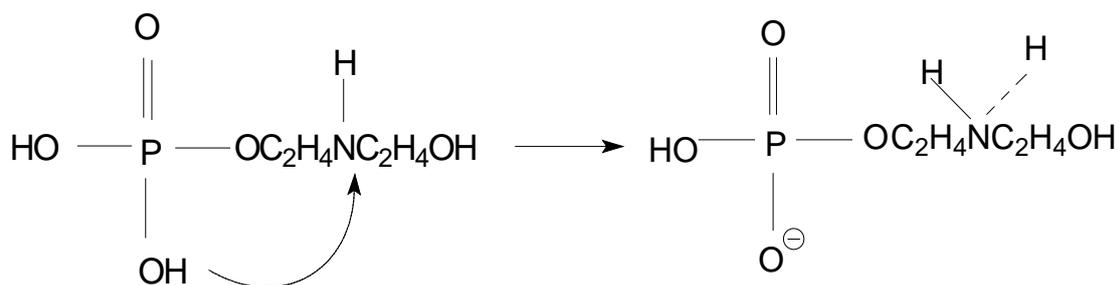
Можно полагать, что наличие донорно-акцепторного характера ускорителя ФАЖК благоприятствует осуществлению процесса структурирования каучуков. Отсутствие сведений до настоящего времени о роли донорно-акцепторных ускорителей, в частности ФАЖК, в процессе вулканизации эластомеров представляет несомненный интерес в изучении их физико-химических свойств.

3.2 Синтез и свойства фосфатированных алкилоламидов жирных кислот

Фосфатирующий агент представляет собой эфир аминокислот с аминоспиртом, получаемый путем конденсации ортофосфорной кислоты с диэтанололамином по схеме:



Ортофосфорная кислота является датчиком протона. Азот находящийся в полярной части образовавшейся молекулы, способен образовать внутримолекулярные водородные связи с имеющимися протонами и в результате чего происходит самонейтрализация оттягиванием водорода от фосфора к азоту:



В таком состоянии фосфатирующий агент активен и при 120 - 125°C присоединяет алкилоламады жирных кислот и алкилоламины, чем и обусловливает хорошую растворимость фосфатированных алкилоамидов жирных кислот в воде. Получение ФАЖК осуществляется путем конденсации алкилоамидов жирных кислот с фосфатирующим агентом и диэтанол- амином по методике [49]. Ранее [47] было показано, что синтезированный продукт является поверхностно-активным веществом (ПАВ). Изучено поверхностное натяжение водных растворов ФАЖК, полученных при различии соотношениях компонентов (Таблица 3).

Судя по величине поверхностного натяжения водных растворов синтезированных ПАВ, можно сказать, что не обязательно использовать предварительно полученные алкило-амиды кислот, конденсацию фосфатирующего агента и диэтаноламина также можно осуществить непосредственно с жирной кислотой.

При этом поверхностно-активные свойства образующихся ПАВ не ухудшаются, а процесс получения ФАЖК упрощается и становится экономически более выгодным. В соответствии с этим, и с целью расширения сырьевой базы, за основу синтеза ФАЖК были взяты жирные кислоты и хлопковый soapstock. Условия синтеза и некоторые физико-химические свойства полученных ФАЖК представлены в таблице 3.4.

Элементарным анализом был установлен состав фосфатированного алкилоламида олеиновой кислоты:

	С	Н	N	P
Найдено, %	56,7	10,5	9,6	3,0
Вычислено, %	55,8	9,9	9,9	3,0

Среднюю молекулярную массу ФАЖК определяли методом криоскопии с использованием бензола в качестве растворителя, которая составила 984 г.моль.

3.3 Структурные и поверхностные особенности ФАЖК

ИК-спектроскопическим исследованием строения ФАЖК было показано, что в ИК-спектре очищенных фосфатированных алкилоламидов жирных кислот наблюдаются области поглощения при частоте 900, 1070, 1210 и 1370 см^{-1} , умеренного поглощения при 1460 и 1620 см^{-1} и интенсивного поглощения при 2360, 2930 и 3300 см^{-1} , указывающие на присутствие групп —СО, —Н, Р—О, =О, =N—Н соответственно. (Рис.3.1). На основании элементного анализа и ИК-спектроскопии предложена следующая схема образования ФАЖК:

т.е. фосфатированные алкилоамиды каприновой и миристиновой кислот обладают оптимальным гидрофильно—липофильным балансом. Для фосфатированного алкило-амида с радикалом C_{16} вместо ожидаемого понижения поверхностного натяжения, наблюдается его повышение (кривая 5), причем изотермы не имеют четкого перегиба в точке критической концентрации мицелло-образования. С увеличением ($C_2 H_4$ -групп в углеводородном радикале возрастает гидрофобность молекулы ПАВ, что приводит к возникновению процессов ассоциации в домицелярной области, которые влияют как на формирование адсорбционного слоя на границе раздела фаз, так и образование мицеллы. Введение в гидрофобный радикал молекул ПАВ ОН- групп заметно гидрофилизует молекулу и поэтому они значительно отличаются по своим активным свойствам от таких же гидрофобных молекул.

Таким образом, изучение влияния величины углеводородного радикала и полярных ОН, $COOH$ - групп, синтезированных ФАЖК, на адсорбционные свойства показывает возможность целенаправленного варьирования адсорбционных взаимодействий на границе раздела фаз, имеющее важное значение при формировании композиционных эластомерных материалов.

Рис.3.1. ИК-спектры фосфатирующего агента (а) фосфатированного диэтаноламида дистиллированных жирных кислот хлопкового соапстока (б).

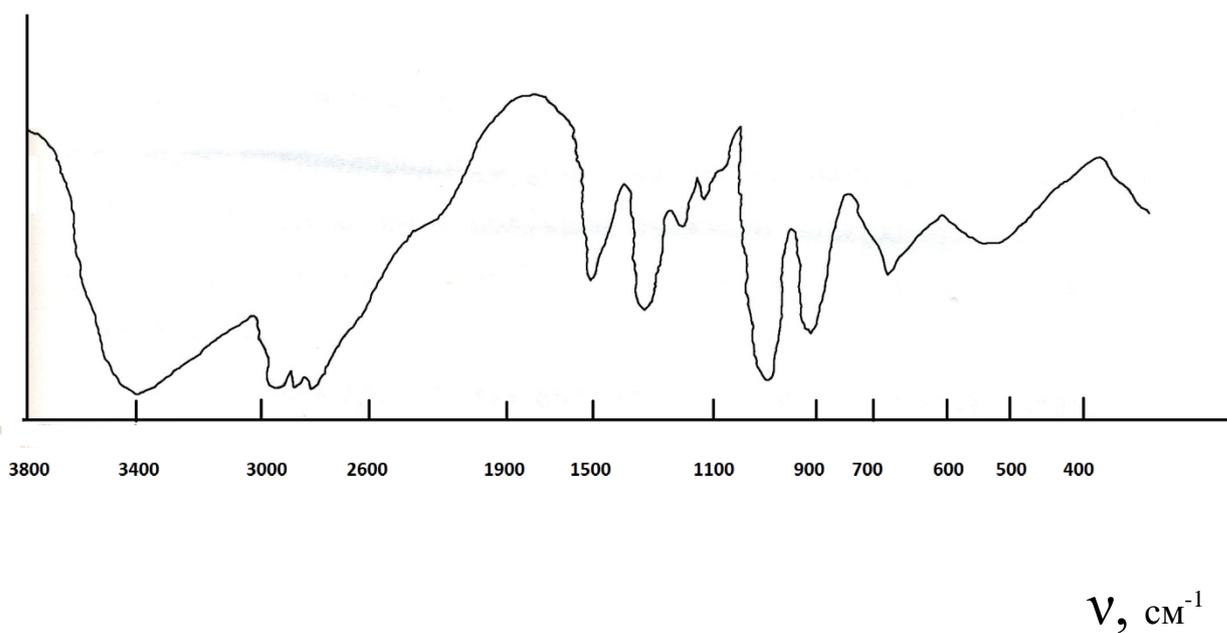
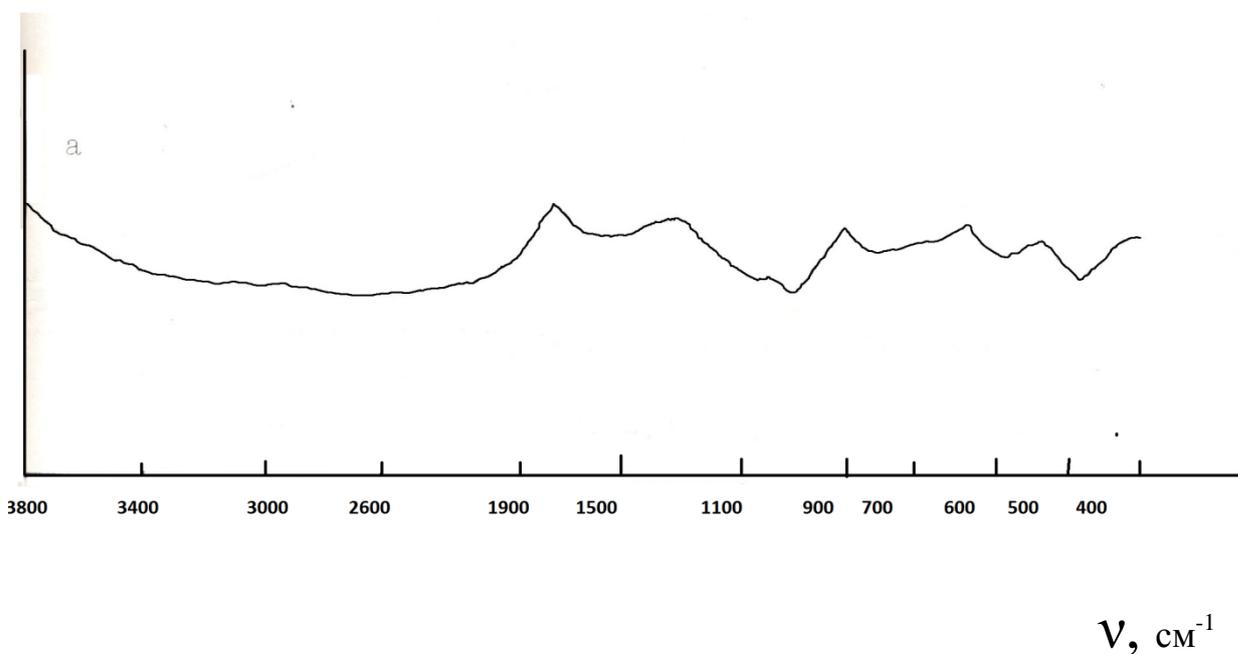


рис 3.1

Установлено, что влияние на распределение и диспергирование технического углерода обусловлено тем, что эти вещества адсорбируются на поверхности наполнителя, модифицируют ее, способствуют смачиванию частиц наполнителя каучуком и разрушению агломератов.

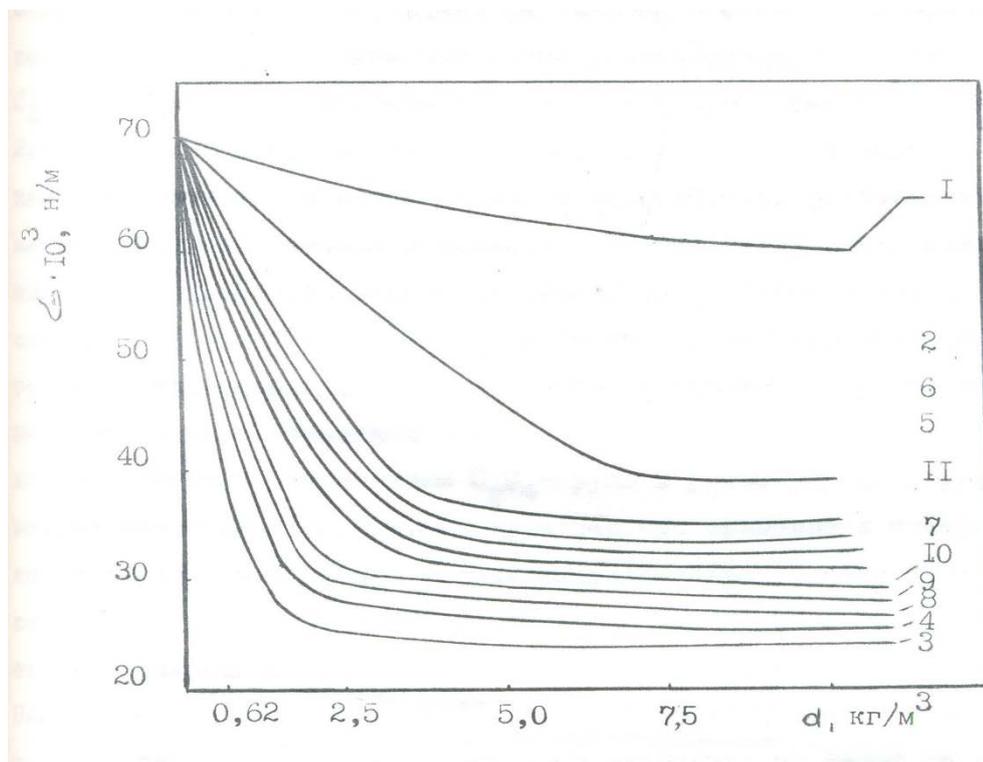


Рис 3.2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ФАЖК
 1-каприловой(C_7); 2-каприновой(C_9); 3-лауриновой(C_{11});
 4-миристиновой(C_{13}) ;5-пальметиновой (C_{15}); б -стеариновой (C_{17}) ;
 7-олеиновой(C_{17-1}); 8-эпоксиолеиновой(C_{18}) ; 9-эпокси ДЖК(C_{16-18}); 11-
 ДЖК хлопкового соапстока; 10-синтетических жирных кислот фракций
 C_{10-16} .

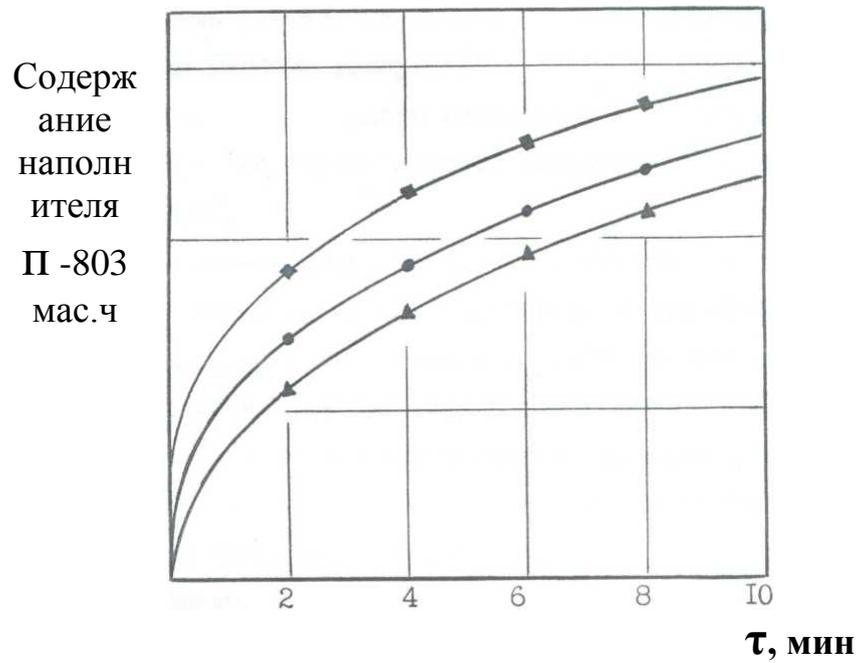


Рис.3.3. Зависимость удельных энергозатрат при смешении техуглерода П-803 в модельных резиновых смесях на основе СКМС-30 АРКМ-15, содержащих

1,0-▲; 3,0 -■; 5,0 -● масс.ч.

ФАЖК, C₁₆(- - -); C₁₃(___); C₉(- - -)

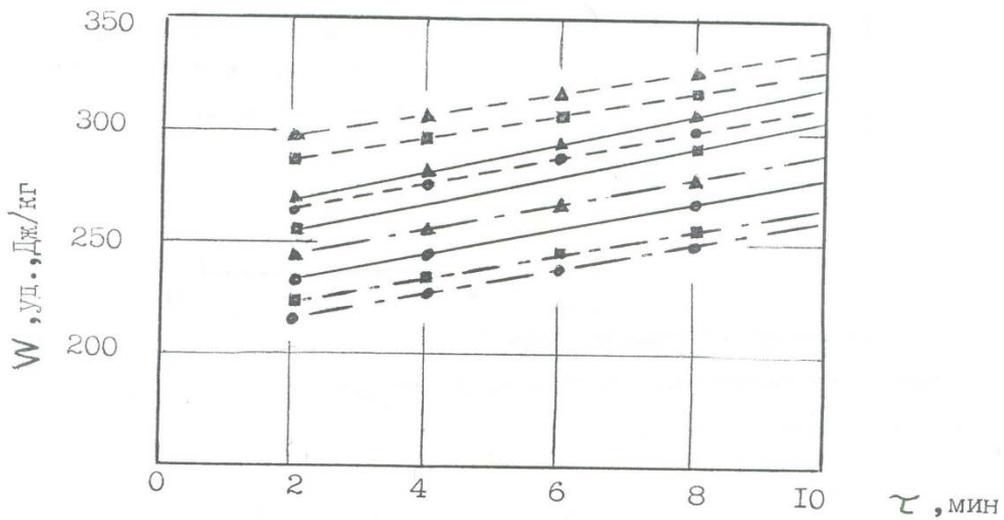


Рис.3.4. Зависимость количества внедренного (смешенного) техуглерода П-803 в модельных смесях на основе СМС-30 АРКМ-15 от типа ФАЖК.

■ - C₁₆; ▲ - C₁₃; ● - C₉.

Эффективность действия ускорителя, как диспергатора технического углерода, мало зависит от структуры неполярной части ПАВ молекулы ускорителя. Влияние ускорителя на степень диспергирования технического углерода по длине алкильного радикала возрастает в ряду C_9 - C_{16} , что обусловлено их различной адсорбционной способностью [Рис.3.5].

Выявленные закономерности действия ускорителя, как диспергаторов технического углерода **П-803**, сохраняются и при изменении дисперсности минерального наполнителя [Рис.3.6] при его содержании 50 масс.ч. Изменение размера частиц технического углерода приводит к тому, что в присутствии ускорителя с углеводородными алкильными радикалами C_{13} и C_{16} относительная степень диспергирования увеличивается, а при использовании алкильного радикала C_9 наблюдается низкий эффект.

Также выяснено, что степень диспергирования минеральных наполнителей в смесях при постоянстве их концентрации зависит от удельной поверхности и адсорбционных свойств наполнителя.

Показано, что при увеличении содержания наполнителя до 50 масс.ч. на 100 моль каучука наблюдается лучшая диспергируемость на поверхности частиц эластомерной матрицы [Рис.3.7]. При этом наилучшие показатели наблюдаются в композициях, содержащих технический углерод **П-803**.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования ускорителя ФАЖК для регулирования структурно-дисперсных параметров эластомерных композиций. Их введение позволяет сократить время смешения, снизить удельные энергозатраты на процесс смешения и увеличить степень диспергирования наполнителя в эластомерных матрицах, которые имеют важное значение при оценке технологических и физико-механических свойств наполненных композиций.

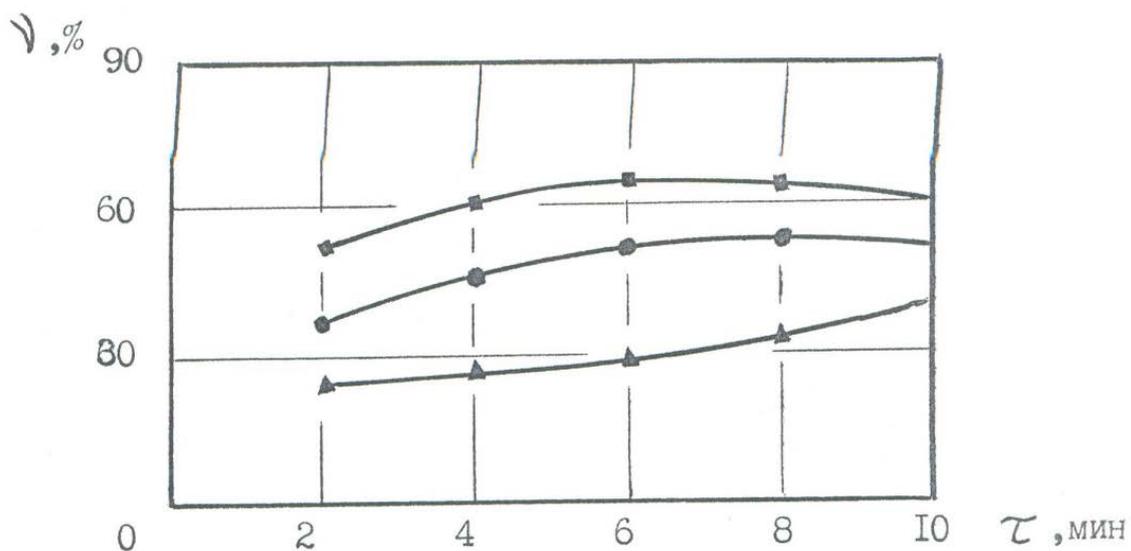


Рис.3.5. Зависимость степени диспергирования техуглерода П-803 в модельных резиновых смесях на основе СКМС-30 АРКМ-15 от продолжительности вулканизации.

■ - С₁₆ ; ▲ - С₁₃; ● - С₉.

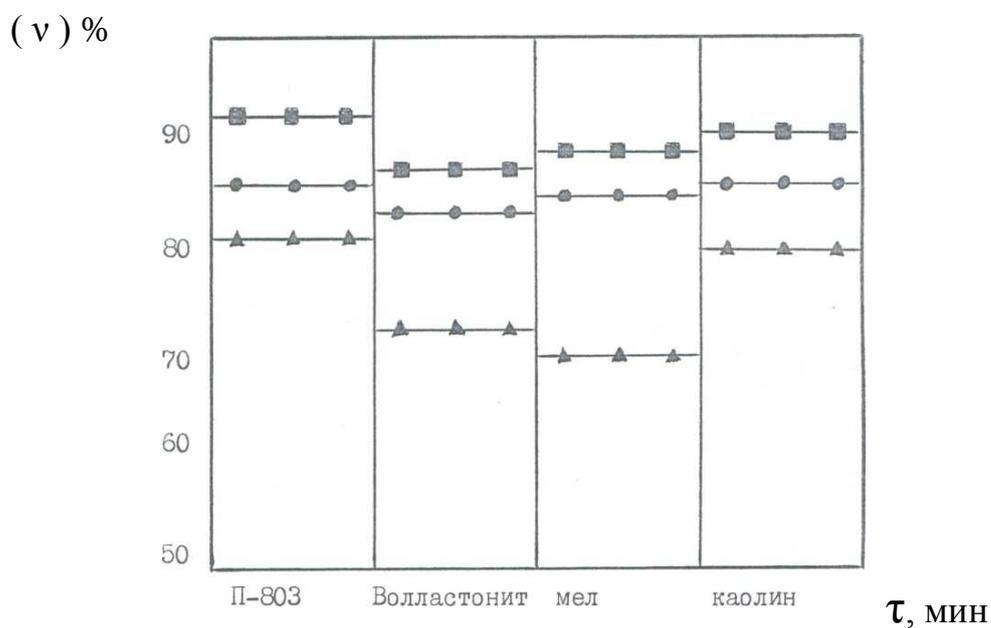


Рис.3.6. Зависимость степени диспергирования наполнителей (50 масс.ч. на 100 масс.ч.каучука) от их типа в модельных резиновых смесях на основе СКМС-30 АРКМ-15.

(v) %

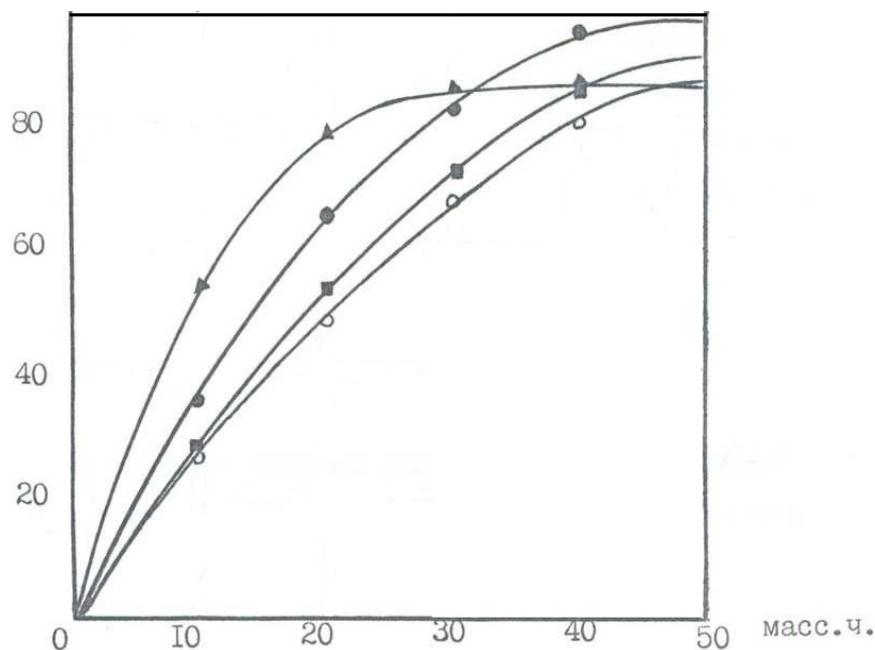


Рис.3.7. Зависимость степени диспергирования (v) наполнителей от их содержания ● -техн.углер.П-803; ■-каолин ; ▲--волластонит, ○ - мел.

Выводы

Исследования проводили в модельных резиновых смесях на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15, содержащего 50 масс.ч. технического углерода П-803, окись цинка - 5 масс.ч. и ФАЖК. Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах с фрикцией 1:1,2 по методике [50]. Причем, чем выше активность полярной части молекул ПАВ, тем значительнее эффективность их действия. При этом наблюдается ускорение внедрения (распределения) технического углерода в эластомерную матрицу.

Выяснено, что с увеличением длины углеводородного радикала молекулы ФАЖК эффективность его действия увеличивается. По-видимому, это обусловлено размерами боковых алкильных радикалов.

Установлено, что влияние ФАЖК на распределение и диспергирование технического углерода обусловлено тем, что эти вещества, адсорбируясь на поверхности наполнителя, модифицируют её, способствуют смачиванию частиц наполнителя каучуком и разрушению агломератов

На основе полученных научных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Изучение процесс смещения наполнителей, протекающих с учетом влияний комбинации фосфатированных алкилоамидов жирных кислот, даёт ценную информацию о механизме этих процессов и перейти от эмпирического к научно-обоснованному подбору вспомогательных диспергаторов.
2. Предложено возможность применения поверхностно-активных веществ для равномерного распределения наполнителя в эластомерной матрице, благодаря поверхностно-активным свойствам, присущие ПАВ.
3. Показано что при ведение ФАЖК улучшается в переработке эластомерных композиционных материалов с минимальным использованием энергии и время, увеличение срок службы оборудования,
4. Применения ФАЖК, имеющие поверхностно-активных свойства, дает возможность сократить импортируемые, дорогостоящие каучук и наполнителей,
5. Применения ФАЖК, имеющие поверхностно-активных свойства, , дает возможность создать композиционные эластомерные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвящённом основным итогам 2011 года и приоритетным направлениям социально экологического развития Узбекистана на 2012 год.
2. www.stat.uz
3. Мелибекова Л. Проф. Миркомилова М.С, Юлдашов Д. Я. «История состояния и развития резиновой промышленности в Республике Узбекистан» «Умидли кимёгарлар 2012» 2012 г 2-том С-332.
4. Вступление Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на открытии международной конференции “ Историческое наследие ученых и мыслителей средневекового востока, его роль и значение для современной цивилизации”. - Народное слова.// № 95(5995). Ташкент-2014
5. www.ftk.uz
6. www.goldenpage.uz
7. Негматов С.С. «Современное состояние и перспективы развития исследований в области композиционных материалов в Республике Узбекистан» Ж ДАН. Уз.-1997 №3. С. 3-21.
8. Х. Чарльз, К.Стив, Т. Лестер.//Технология технического углерода достижения и новые подходы к реализации высоких эксплуатационных свойства шин и резинотехнических изделий// Тезисы докладов всероссийской конференции «Каучук и резина-2013». Москва 24-25 апр. 2013 [4] 1. Устные доклады. М 2013. С 63-65.
9. Han Jingtie, Wu Chi Fei, Xie Jing-shen.// Влияние технических углерода и вулканизации на свойства нагрузка удлинение бутадиен стироного каучука.// Huadong ligong daxue хуебао. Uni. Sci. and Technol. Nat. Sci. Ed. 2010. 36. № 3 с 54-58. Китай.

10. Киселев А. В., Козлов Г. А., Лыгин В. И. — ЖФХ, 1989, т. 40, с. 195.
11. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичевский В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров.- М.: Химия, 1976.-388 с.
12. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Лежнев Н. Н. — Коллоид, 1988, т. 30, с. 194.
13. Мысин В. М., Никулин., Пугачева И. Н.//Исследование процесса композиций на основе каучука, наполненного низкомолекулярными стиролсодержащими сополимерами и волокнистыми отходами.// Композиции из комп. матер. 2013. №1 с 37-42
14. 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.
15. Таубман, А.Б. Хемосорбция ПАВ на поверхности наполнителей и ее влияние на структурирование в наполненных растворах полимеров А.Б. Таубман, С.Н. Толстая, С.С. Михайлова // Коллоидный журн. - 1983. - Т.35.-№5.-С. 849-853
16. Адов М. В., Пичхидзе С. Я.// Релаксационные свойства хлоропреновых резин, содержащих активных резиновых порошков.// 17-международная конференция “Резиновая промышленность Сырье. Материалы. Технологии” Москва 23-27 мая 2011. С 288-291.
17. Липатов, Ю.С. Поверхностные явления в полимерах / Ю.С. Липатов, Ф.Г. Фабуляк. - Киев: Наукова думка, 1997. - С.7.
18. Применение резинотехнических деталей в тяжелых машинах / В.И. Потураев [и др.] - Киев: Наукова думка, 1973. - С. 16-28.
19. Micu, E. / E. Micu // Ivang. Industria Ucoara. - 1975. - V. 44.- № 1. - P. 12-19.
20. Wake, W.C. // Rubber J. - 1993. - V. 155. - № 4. - P. 9.

21. Шецов О.К., Дурсов Е. Ю., Комин А.В.// Полимерные композиционные материалы и покрытия. Коллоидно химические свойства растворов полимерных карбоксилатовых ПАВ.// 3 Международной научно - технологические конференции.// Ярославль. 22-24 мая 2008. Ярославль. 2008. С 323-326.
22. Евчик, В.С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. / В.С. Евчик. - Днепропетровск, 1973.
23. Крюкова Н. В., Орлов Ю. Н., Лебедева С. А.// Изучение влияние рН среды на эффективность флокуляции латекса СКМС-30 АРК катионным полиэлектролитом и ПАВ//. 17- международная конференция “Резиновая промышленность Сырье. Материалы. Технологии” Москва 23-27 мая 2011. С241-242.
24. Leblanc, J.L. / J.L. Leblanc // GAK. - 2005. - V. 39. - P.528.
25. Роль ПАВ на различных стадиях переработки эластомерных композиций / Л.А. Огневский [и др.] // Межд. конф. по каучуку и резине. - М., 2006. - С.52.
26. Влияние малых добавок на реологические свойства резиновых смесей /В.И. Скок [и др.] // Тез. Всес. научно-техн. конф. - Ярославль, 1989. -С.125.
27. Липатов, Ю.С. Коллоидная химия полимеров / Ю.С. Липатов. - Киев: Наукова думка, 1994. - 344 с.
28. Исследование влияния ПАВ на свойства каучуков и наполненных резиновых смесей / Т.И. Писаренко [и др.] // Каучук и резина. - 1987. - № 4. - С.13-16.
29. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. - М.: Химия, 1997. - 200 с.

30. Липатов, Ю.С. / Ю.С. Липатов. В.В. Шифрин, Ф.Г. Фабуляк // Высокомолек. соед. - 1996. - Т. 18(А). - № 4. - С. 763-766.
31. Волков, В.А. / В.А. Волков [и др.] // Коллоидный журн. - 1975. - Т.37. - №2.-С. 349-351.
32. Cadambi R. M., Ghasemeih R. J.//Оптимизация процесса смещения эластомеров с углеродными нано трубками.// Appl polym. 2012 124, № 6 с4993-5001 англ.
33. Бартнев Г.М. Релаксационные процессы в наполненных эластомерах. В кн.: Структура и релаксационные свойства эластомеров. – М.: Химия, 1979.- С.235-283.
34. Fegode, N.B. Amides of fatty acids and resin as multifunctional ingredients for rubber / N.B. Fegode, N.M. De Shpande, W. Mollins // Kaut. und Gummi Kinstst - 1984. - V.37. - № 7. - P. 604-608.
35. Ушмарин Н. Ф., Кольцов Н. И.// Новые технологические активные добавки для резиновой смесей на основе бутадиен нитрильных каучуков. // Каучук и Резина. 2009. № 3, с 26-29.
36. Ситникова Д. В., Буканов А. В., Ковалева А. В. //Влияние технологических добавок на свойств резин на основе и эмульсионного бутадиен стирольных каучуков в смесях с высокодисперсным наполнителям.// Каучук и резина. 2013. №2, с 14-18
37. Druesedow, W. / W. Druesedow // Soap and Chemical specialias. - 1996. - V.32. - P.4.
38. Taft, W.K. // Rubb. Age. - 2004 - V. 79. - P.4.
39. Amnuagpornstir S., Mipai boon A., Sagdapipinich J. // Влияние фосфолипидов и протеинов на гелеобразование и физические свойства натурального каучука при ее ускоренного старение.// Kautsch. und Gummi. Kunstst 2009. 62 №3. С88-92.

40. Sheele, W. / W. Sheele, G Petry // Kautschuk u. Gummi. - 1965. - Bd.18. - № 9. - P. 572-582.
41. Липатов, Ю.С. Поверхностные явления в полимерах / Ю.С. Липатов, Ф.Г. Фабуляк. - Киев: Наукова думка, 1990. - С.7.
42. Sheele, W. / W. Sheele, H.D. Stemmer // Kautschuk u. Gummi. - 1988. - Bd. 11. - № 12.-P. 325-335.
43. Блох. Г.А. Модифицирующие и структурирующие добавки к эластомерам / Г.А. Блох // Композиционные материалы. - 1982.— № 6. - С.63-73.
44. Адамов, П.В. / П.В. Адамов [и др.] // Коллоидный журн. - 1977. - Т 39. - №5.-С. 926-928.
45. Wang Jibin, Bao Yubin, Li Qiuying, Wu Chifei. // Модифицирование поверхности технического углерода и ее влияние на теплопроводности смесей. Fuhe cailiao = Asta mater. Compos. Sin. 2012. 29. № 5 с 6-10. Кит. рез. англ.
46. Тиллаев С.К, Аминова Р. И. Эпоксидирование непредельных жирных кислот и их эфиров. Депонил. ВИНТИ.- 12.01.78 № 188
47. Наканиси. К. ИК спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. М. химия 2003. С. 360.
48. Блох. Г.А Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров Л. Химия. 1978- ст. 240
49. Тиллаев С.К, Аминова Р. И. Способы получения неионогенные ПАВ. №623380
50. Юсупбеков А.Х., Юлдашов.Д.Я., Арипова И.М., Мирзаев О.А. Влияние фосфотированных поверхностно активных веществ на распределение и диспергирование наполнителей в эластомерных матрицах.// Матер. журнал “Композиционные материалы” –Ташкент, № 4/2013 - С. 7-9.