

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

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 678.074

Нурмуродова Нафиса Фахриддиновна

**Изучение влияния типов связей вулканизации
каучуков бентонитом**

ДИССЕРТАЦИОННАЯ

работа на соискание ученой степени магистра по специальности
5А320402 – Химическая технология каучука и резин

Научный руководитель:
к.х.н., доцент Тешабаева Э.У.

ТАШКЕНТ – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

| | стр. |
|---|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 3 |
| ГЛАВА I. НАПОЛНИТЕЛИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР) | 10 |
| 1. Методы усиления свойств эластомеров. | 10 |
| 2. Минеральных наполнители и их влияние на свойства эластомерных композиций | 16 |
| 3. Местные минеральные сырьевые ресурса и их применение в производстве резиновых смесей. | 31 |
| ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 35 |
| 1. Объекты исследования | 35 |
| 2. Методы исследования | 38 |
| ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 44 |
| 1. Исследование влияние бентонита на технологические свойства резиновых смесей | 44 |
| 2. Изучение бентонита на кинетику вулканизации каучуков | 53 |
| 3. Исследование влияние бентонита на образование поперечных связей | 59 |
| ВЫВОДЫ | 62 |
| ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА | 62 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ | |

ВВЕДЕНИЕ

Президент Республики Узбекистан И.А.Каримов неоднократно в своих докладах, делает ударение на то, что мы должны думать о посткризисном периоде нашего развития, выработке глубоко продуманной долгосрочной Программы целевых проектов по модернизации и техническому обновлению базовых отраслей нашей экономики, внедрению современных инновационных технологий, призванных дать мощный толчок по выходу Узбекистана на новые рубежи, обеспечивающие конкурентоспособность нашей страны на мировом рынке.

Приоритетной задачей настоящего времени является внедрение новых безотходных промышленных технологий, производящих продукты, основанных на местном сырье, как для внутреннего потребительского рынка Узбекистана, так и для внешнего.

Экономика Узбекистана развивается высокими темпами. В республике уделяется большое внимание реформированию производства и экономике в целом.

19 января состоялось заседание Кабинета Министров Республики Узбекистан, посвященное итогам социально-экономического развития республики в 2011 году и важнейшим приоритетам устойчивого развития экономики в 2012 году.

На заседании с докладом выступил Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов.

В выступлении главы государства было отмечено, что в результате последовательной реализации общепризнанной в мире собственной «узбекской модели» развития и приоритетных направлений принятой Концепции дальнейшего углубления демократических реформ и формирования гражданского общества в стране, несмотря на продолжающиеся кризисные явления в мировой экономике, обеспечены

устойчивость высоких темпов роста и макроэкономическая сбалансированность экономики страны.

Особо подчеркивалось, что эффективность реформ и принимаемых в республике антикризисных мер высоко оцениваются авторитетными международными финансовыми и экономическими институтами, в числе которых Международный валютный фонд, Всемирный банк, Азиатский банк развития. Так, например, в заявлении миссии Международного валютного фонда, посетившей нашу страну в ноябре 2011 года, отмечено, что Узбекистан добился динамичного роста и хорошо справляется с глобальным финансовым кризисом, а также дан позитивный прогноз о сохранении высоких темпов экономического роста в среднесрочной перспективе.

По итогам 2011 года прирост валового внутреннего продукта страны составил 8,3 процента, объемов производства промышленной продукции - 6,3 процента, сельского хозяйства - 6,6 процента, платных услуг населения - 16,1 процента. Государственный бюджет исполнен с профицитом в размере 0,4 процента к ВВП. Уровень инфляции не превысил установленный прогнозный показатель.

Целенаправленная работа по реализации в полной мере конкурентных преимуществ отечественных предприятий-экспортеров, диверсификации структуры экспорта и активному освоению новых внешних рынков сбыта обеспечила в 2011 году прирост объемов экспорта на 15,4 процента, значительный размер положительного сальдо внешнеторгового баланса и рост золотовалютных резервов страны.

Продолжение реализации комплексных мер по дальнейшему углублению реформирования финансово-банковской системы и повышению ее финансовой устойчивости обеспечивает сохранение высокого уровня достаточности капитала банковской системы республики и расширение масштабов кредитования. В отчетном году активы банков возросли на 32,4 процента. Прогноз стабильного и позитивного развития

коммерческих банков Узбекистана также подтверждается ведущими международными рейтинговыми агентствами.

Осуществление активной инвестиционной политики и реализация приоритетных инвестиционных проектов по модернизации, техническому и технологическому перевооружению важнейших отраслей экономики, развитию транспортных и инфраструктурных коммуникаций позволили увеличить объем освоенных капитальных вложений на 11,2 процента. Введены 1 006 новых производственных мощностей, завершена реализация 144 крупных инвестиционных проектов.

Продолжалось осуществление системной работы по комплексному строительству новых жилых массивов и созданию современной инфраструктуры в сельской местности. В 156 сельских районах за счет льготных кредитов АКБ «Кишлок курилиш банк» в 2011 году осуществлено строительство 7,4 тысячи жилых домов по типовым проектам.

Проведенная в рамках Государственной программы «Год малого бизнеса и частного предпринимательства» широкомасштабная работа по формированию максимально благоприятной деловой среды для развития малого бизнеса и частного предпринимательства способствовала увеличению доли малого бизнеса в валовом внутреннем продукте страны по итогам 2011 года до 54 процентов против 52,5 процента в 2010 году.

Принятые меры по безусловному выполнению параметров Программы создания рабочих мест и повышения занятости населения в 2011 году обеспечили создание около 1 миллиона рабочих мест, из них более 68 процентов приходится на сельскую местность.

В своем докладе Президент страны детально и всесторонне проанализировал имеющиеся нерешенные проблемы и подробно остановился на программных задачах по выполнению важнейших приоритетов и направлений социально-экономического развития страны на 2012 год.

Перед руководителями министерств, ведомств, хозяйственных объединений и органов исполнительной власти на местах поставлены задачи по выработке и осуществлению комплекса мер, обеспечивающих сохранение высоких и устойчивых темпов роста экономики, дальнейшее укрепление макроэкономической стабильности, а также повышение конкурентоспособности экономики страны за счет последовательного реформирования, углубления структурных преобразований и диверсификации экономики, опережающего развития новых высокотехнологичных производств, ускорения процесса модернизации и технологического обновления действующих производств. Определены конкретные меры по обеспечению опережающего развития транспортной и инженерно-коммуникационной инфраструктуры, коренного обустройства села и развития сельского жилищного строительства, эффективного решения вопросов создания новых рабочих мест и на этой основе повышения занятости и благосостояния населения.

Особое внимание обращено на необходимость реализации программных мер по достижению намеченных на текущий год целей, определенных в связи с объявлением его Годом семьи, включая повышение значения семьи в дальнейшем развитии духовных основ общества, усиление внимания и заботы со стороны государства и общества в решении проблем повышения материального благосостояния каждой семьи.

По вопросам повестки дня выступили руководители министерств, ведомств, организаций и территорий республики. По итогам обсуждения поставленных вопросов на заседании правительства республики принято решение, в котором определены практические меры по обеспечению реализации важнейших приоритетов программы социально-экономического развития страны на 2012 год. [1-3]

Актуальность темы. Приоритетных направлений в развитии научно-технического прогресса Республики Узбекистан является создание импортозамещающих материалов и экспортоориентированной технологии с рациональным и эффективным использованием сырьевых ресурсов.

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

До настоящего времени действующие предприятия резино-технических изделий Узбекистана работают, в основном, на привозном сырье, хотя на территории Республики имеются крупные месторождения алюмосиликатных и карбонатных наполнителей. В связи с этим рациональное использование минеральных сырьевых ресурсов с последующей разработкой эффективных эластомерных композиционных материалов и освоение новых технологических процессов с целью создания ресурсосберегающих технологий производства резино-технических изделий, представляет несомненно большой научно-практический интерес;

Цель и задачи работы. Основной целью настоящей исследований явилось исследование влияние бентонита на структуры и свойства композиционных эластомерных материалов.

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

-исследование физико-химических свойств бентонита Каракалпакистана ;

-изучение методов очистки бентонита Каракалпакистана ;

- исследование влияния бентонита на структурообразование резин;

-исследование влияния содержания бентонита Каракалпакистана технологические свойства резиновых смесей и физико-химические показатели.

Степень изученности проблемы. Исследование физико-химических свойств бентонита Каракалпакистан и его влияние на технологические и физико-механические свойства эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения.

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

Основные положения, выносимые на защиту. Результаты исследований по изучению влияния бентонита Каракалпакистана на структурообразование резин.

Научная новизна работы. Изучены очистки бентонита и определены технологические параметры. Исследовано влияние дисперсности частиц бентонита на кинетику вулканизации каучука и процесса структурообразования резин.

Рассмотрены технологические и упруго-прочностные свойства наполненных вулканизатов и показано, что бентонит Каракалпакистана проявляют эффективное действие в некристаллизующемся каучуке.

Разработаны рецептуры композиционных эластомерных материалов и технологии их получения с использованием бентонита Каракалпакистана

Практическая ценность и эффективность работы. На основе полученных данных разработаны рецептуры резиновых смесей для получения высокоэффективных резино-технических изделий различного

назначения. Эффективность разработки, определяется заменой импортируемых минеральных наполнителей каучуков на местные сырьё.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научно-технической конференции «Умидли кимёгар» - 2014.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 тезиса докладов.

Объем и структура работы. Магистерская диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, выводов, 49 списка цитируемой литературы, списка опубликованных работ и занимает 70 страниц машинописного текста, включая 4 рисунков и 6 таблиц.

I. НАПОЛНИТЕЛИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1. Методы усиления свойств эластомеров.

К эластомерным композициям, применяемым для изготовления изделий, предъявляется определенный комплекс требований в соответствии с конкретными условиями эксплуатации. Диапазон требуемых свойств очень широк - механическая прочность, жесткость, эластичность, стойкость при высоких или низких температурах, стойкость к действию различных агрессивных веществ, электроизолирующие свойства или электропроводность, цвет, нетоксичность и др. Это, всё ставит перед научными сотрудниками и весьма сложные и интересные задачи по созданию композиционных эластомерных материалов с нужным комплексом свойств.

Для решения проблем, связанных с дальнейшим развитием производства эластомерных композиционных материалов и создания конкурентоспособных резино-технических изделий, прежде всего, необходимо разработать новые более эффективные технологии производства с рациональным использованием доступных и высококачественных сырьевых материалов. До настоящего времени действующие предприятия резино-технических изделий Узбекистана работают, в основном, на привозном сырье, хотя на территории Республики имеются крупные месторождения алюмосиликатных и карбонатных наполнителей, такие как каолин, волластонит, бентонит и др. Другим видом неорганического и органического сырья, представляющим несомненный интерес для резиновой промышленности, является минеральный наполнитель, модифицированный углерод и смеси оксидов металлов. Перечисленные сырьевые материалы неоднородны по химико-минералогическому и гранулометрическому составу и требуют всестороннего изучения физико-химических свойств, с целью выявления

их поведения в процессе смещения и формирования эластомерных композиционных материалов заданной структурой и свойствами.

Для получения композиционных эластомерных материалов применяют высокомолекулярные полимеры с низкой температурой перехода из стеклообразного или твердого кристаллического состояния в высокоэластическое – эластомеры.

Кроме эластомеров при изготовлении резиновых изделий применяются различные ингредиенты, которые необходимы как для осуществления химических превращений каучуков в процессах их переработки, так и для придания резиновым изделиям определенных свойств [4-5].

По своему действию ингредиенты подразделяются на вулканизирующие агенты, ускорители и активаторы вулканизации, наполнители, пластификаторы, противостарители и др. Они относятся к различным классам химических соединений весьма сложного строения, их содержание колеблется от долей до десятков процентов от содержания связующего. Для улучшения физико-механических свойств эластомерных композиций - износостойкости, прочности, твердости и ряда других - применяют большие количества разнообразных тонкодисперсных минеральных наполнителей и технические углероды .

Основными ингредиентами композиционных полимерных материалов являются наполнители. От правильного выбора типа наполнителя и степени наполнения зависит срок эксплуатации изделия и его стоимость. Как было показано многочисленными исследованиями, свойства композиционных полимерных материалов зависят не только от вида связующего, но и от природы наполнителя и его качественных характеристик: гранулометрического состава, удельной поверхности, состояния поверхности частиц, смачиваемости, твердости, плотности, объемного веса, цвета и т.д.

Наполнители полимерных смесей обычно представляют собой довольно тонкие порошки, что позволяет достаточно равномерно распреде-

лить частицы наполнителя в полимере. При этом полноценное использование поверхности наполнителя возможно только в том случае, когда каждая частица наполнителя будет окружена пленкой каучука.

Диспергирование наполнителя зависит не только от его склонности к агломерации и флокуляции, но также от поверхностной активности (смачиваемости) на границе полимер-наполнитель. Энергия затрачиваемая при диспергировании сажи, расходуется главным образом на преодоление взаимодействия между частицами или первичными агрегатами. Взаимодействие между частицами или первичными агрегатами больше у дисперсных саж, т.к. с уменьшением размера частиц растет число активных участков и кислородсодержащих групп, расположенных на их поверхности. Несмотря на повышенный расход энергии в смесях, содержащих более дисперсные наполнители, обнаруживаются больше недиспергированные частицы наполнителя. При том в смесях, где наполнитель имеет более крупные частицы, обнаруживается меньшее число недиспергированных частиц. Это связано с тем, что высокодисперсные сажи, обладая значительной свободной энергией, способны образовывать прочные агломераты. Кроме того, с увеличением дисперсности сажи, увеличивается ее удельная поверхность, которую необходимо смачивать каучуком [6-8].

Установлено, что ограничение подвижности цепей полимера в результате взаимодействия его с наполнителем тем заметнее, чем более развита поверхность последнего. На усиливающую способность наполнителя оказывают существенное влияние такие его свойства как дисперсность, агломерация и химическая природа поверхности. С увеличением дисперсности наполнителя и смачиваемости между его поверхностью и полимерными цепями, возрастает общее предельное влияние наполнителя на усиление полимерной системы. Тип наполнителя и содержание его в композиционных полимерных материалах выбирают с учетом общего влияния наполнителя на физические свойства полимера [9].

Усиление каучуков заключается в том, что при введении тонкодисперсных наполнителей в резиновые смеси происходит существенное увеличение прочности и улучшение некоторых физико-механических свойств вулканизатов в высокоэластическом состоянии: сопротивления истиранию и раздиру, модулей.

Наполнители, улучшающие механические свойства резин, называются активными или усиливающими. Наполнители, не изменяющие свойств резин называются инертными. Усиление каучуков заключается в том, что при введении тонкодисперсных наполнителей в резиновые смеси происходит существенное увеличение прочности и улучшение некоторых физико-механических свойств вулканизатов в высокоэластическом состоянии: сопротивления истиранию и раздиру, модуле и т.д.

Наполнителей улучшающие механические свойства резин, называются активными, или усиливающими. Наполнители, не изменяющие свойств резин называются инертными.

Это деление на активный и инертный наполнители очень условно, так как величина усиливающего эффекта зависит от природы эластомера и характера его взаимодействия с наполнителем [10].

При увеличении содержания активного наполнителя в каучуки до определенного предела прочностные свойства вулканизатов улучшаются, а при дальнейшем увеличении прочности при растяжении, сопротивление раздиру, истиранию начинают уменьшаться, в то время как жесткость и твердость продолжают повышаться. Таким образом при усилении эластомеров существует оптимум наполнения - такое содержания наполнителя, при котором достигаются максимальные прочностные показатели. Оптимум наполнения для различных вулканизатов не одинаков и возрастает с повышением температуры испытания.

Важнейшим фактором, определяющим усиливающее действие наполнителей является их дисперсность, характеризуемая размером частиц или удельной поверхностью.

Для усиления каучука могут применяться наполнители с размером частиц от 5 до 1000 нм, причем наибольшими усиливающими свойствами обладают наполнители с размерами частиц от 10 до 50 нм. С уменьшением размеров частиц наполнителя увеличивается возможная поверхность его контакта с эластомером и, соответственно, возможность взаимодействия на границе контакта. При размерах частиц наполнителя меньше 25-30 нм происходит их агломерация, что вызывает существенные затруднения в получении однородных дисперсных систем. Оптимальное содержание наполнителя, как правило, уменьшается с уменьшением размера его частиц.

Взаимодействие эластомера с наполнителем определяется природой наполнителя или характером его поверхности, чем больше полярности самого наполнителя или его поверхности, тем меньше он взаимодействует с неполярными эластомерами, и наоборот. Свойства поверхности наполнителя можно изменять адсорбцией поверхностно-активных веществ или прививкой на поверхности определенных функциональных групп. Чем больше взаимодействие эластомера с наполнителем, тем, как правило, выше эффект усиления.

По увеличению прочности при введении в активные наполнители каучуки различаются между собой. Наибольшее увеличение прочности по сравнению с ненаполненными. Однако при введении усиливающих наполнителей в такие каучуки существенно увеличивается сопротивление истиранию и напряжена при удлинениях вулканизатов. Для достижения максимального эффекта усиления в кристаллизующиеся каучуки следует вводить меньше наполнителя, чем в некристаллизующиеся.

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

Так, согласно Виганду, при оптимальном наполнении резиновых смесей каучук образует в смеси не непрерывную, а дискретную фазу, состоящую из отдельных структурных единиц, больших, чем частицы усиливающего наполнителя. Наполнитель окружает каждую макромолекулу каучука, образуя комплексы каучук-наполнитель, связанные между собой поверхностными силами притяжения. Образование таких структур возможно, когда размер макромолекул значительно больше размера частиц усиливающего наполнителя. Дополнительное введение наполнителя заполняет «пустоты» между комплексами каучук-наполнитель. Этот добавленный наполнитель действует расклинивающим образом, раздвигая комплексы и уменьшая эффект усиления.

В представлениях, развитых Б. А. Догадкиным большое значения придается непрерывной структуре наполнителя, образующейся в каучуке. В смесях каучука с техническим углеродом могут существовать структуры двух типов:

Частицы технического углерода или их агрегаты беспорядочно распределенные в массе каучука и изолированные друг от друга более или менее толстыми прослойками каучука; частиц активных наполнителей, которые соединяясь образуют сетку пронизывающую всю массу каучука в различных направлениях т е непрерывную структуру.

В образовании сетки могут принимать участие все частицы активного наполнителя или часть их. По мере наполнения смесей увеличивается количество структур второго типа [8, 11-13].

При высокой степени наполнения не все частицы наполнителя в виде отдельных частиц или агломератов. Такие вкрапления снижают механическую прочность вулканизатов. Этим главным образом и объясняется уменьшение прочности при растяжении и сопротивления раздиру вулканизатов при наполнении их выше оптимума. Чем выше дисперсность наполнителя, тем больше его частиц содержится в единице

объема и поэтому образование непрерывной фазы наполнителя возможно при его меньшем количестве.

Многие объяснения эффекта усиления основаны на предположении о том что вокруг частиц наполнителя образуются слои среды.

Эти слои представляют собой области полимера с уменьшенной молекулярной подвижностью и измененной плотностью упаковки. В таких областях особенно увеличивается роль цепочечных структур наполнителя являющихся матрицей на которой ориентированы макромолекулы. Чем больше развита цепочечная структура, тем в большей степени проявляется ее ориентирующее и упрочняющее действие.

По представлениям А.П.Александрова и Ю.С.Лазуркина механизм усиления эластомеров активными наполнителями заключается главным образом в том что частицы наполнителя способствуют выравниванию напряжений в эластомере. Пространственная макромолекулярная сетка эластомера построена нерегулярно и поэтому при деформации в некоторых местах ее возникают значительные перенапряжения приводящие к разрыву макромолекул; большая же часть сетки при этом либо вовсе не напряжена либо напряжена очень слабо[14-15].

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

2. Минеральных наполнители и их влияние на свойства эластомерных композиций

Основным назначением наполнителей является изменение свойств полимерной композиции и качественных показателей в нужном направлении. Достижение этой цели прежде всего связано с характером совме-

ния полимерной части и наполнителя, а также с характером их взаимодействия.

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

Деление частиц на классы достаточно произвольно и основано на различии в площади поверхности частиц. Эта классификация учитывает две основные характеристики дисперсных наполнителей - размеры частиц и площадь их поверхности, которые могут быть реально измерены и поэтому служат основой для систематизации наполнителей по их назначению. Размер частиц наполнителя имеет решающее значение в усилении, при условии, что другие факторы, влияющие на усиление - поверхностное натяжение на границе раздела каучук-наполнитель, форма частиц наполнителя и распределение частиц наполнителя в композиции, остаются постоянными. Форма частиц большинства наполнителей различаются чрезвычайно сильно и не может быть строго охарактеризована. Поэтому только размеры частиц и площадь их поверхности могут служить основой для классификации наполнителей и оценки их влияния на свойства систем полимер-наполнитель [17-18].

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

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

Удельная поверхность является термодинамическим показателем, характеризующая физико-химические свойства наполнителей в процессе физической адсорбции. Величина частиц и удельная поверхность различных видов наполнителей колеблется в довольно широких пределах. Так, наиболее дисперсная сажа имеет средний диаметр 9 нм и удельную поверхность 250 м²/г, у наименее дисперсной сажи диаметр частиц 320 нм, а удельная поверхность 12 м²/г.

Дисперсность наполнителя в значительной мере сказывается на конечных свойствах композиционного материала. В работе показано, что увеличение дисперсности таких неактивных наполнителей как мел и каолин, приводит к повышению их активности. При наполнении каучука СКС-30, мелом удельная геометрическая поверхность составляет 4,6 м²/г, прочность резин на разрыв в оптимуме наполнения достигает 2,3 МПа, а при увеличении удельной геометрической поверхности до 18,5 м²/г прочность резин возрастает до 6,0 МПа [19, 20-21].

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

вичной структуры наполнителя на смешение и технологические свойства смесей противоположно влиянию дисперсности. Высоко дисперсные сажи затрудняют смешение и ухудшают технологичность смешения .

Развитая первичная структура наполнителя, по мнению авторов оказывает препятствие эластическому восстановлению резиновой смеси после деформации, поэтому с повышением структурности наполнителя снижается усадка, эластическое восстановление смесей, а шприцуемость улучшается. Чем более развита первичная структура наполнителя, тем выше модуль резин и твердость. Первичные агрегаты образуют менее прочные вторичные агрегаты или вторичную структуру наполнителя . Вторичные агрегаты легко разрушаются и возникают вновь при дальнейшей обработке наполнителя и изготовлении резиновых смесей [22].

В зависимости от типа наполнителя и состояния её поверхности проч-ность вторичной структуры может быть различной и обусловлена связями от слабых Ван-дер-ваальсовых до сравнительно прочных водородных. Проч-ность вторичной структуры, как правило, тем больше, чем выше дисперсность сажи, чем больше шереховатость и содержание кислородных групп на её поверхности и чем менее развита первичная структура.

Вторичная структура, даже наиболее прочная, сильно разрушается при введении сажи в резиновую смесь, но в отличие от первичной структуры может вновь образовываться при смешении, хранении, вулканизации, а также при отдыхе вулканизированной резины .

Как показали электронно-микроскопические исследования многие на-полнители состоят из агрегированных частиц, которые частично разрушаются до первичных структур при смешении с полимером . Поскольку изменение степени агрегации трудно учесть, то исследователи [23-25] считают, что на данном этапе знаний нужно относиться к вопросу о роли дисперсности частиц и усилении свойств наполненных полимеров осторожно.

Увеличение степени дисперсности частиц наполнителя оказывает на полимер действие, аналогичное увеличению концентрации наполнителя до определенного предела. В отношении влияния формы частиц наполнителя на свойства полимеров нет единого мнения. Некоторые авторы считают, наибольшим усиливающим действием обладают наполнители с шарообразной формой частиц, придерживаются мнения, что усиливающее действие наполнителей уменьшается пропорционально отличию формы частиц от сферической.

В работе показаны, что большим усиливающим действием обладают наполнители с частицами резко анизометрической формы.

Из данных работ по исследованию температуры стеклования полимерных композиций наполненных минеральным и наполнителями, следует учитывать состояние поверхности наполнителя, как фактора определяющего его взаимосвязь с полимером.

Механические свойства наполненных аморфных полимеров зависят от дисперсности и состояния поверхности частиц наполнителя. При изменении этих характеристик наблюдаются существенные изменения указанных свойств наполненных полимеров.

В работах достаточно подробно изучены общие вопросы усиления, тип наполнителей, взаимодействие в системе каучук-наполнитель, влияние на эффект усиления количества и структурных характеристик наполнителей: размера площади поверхности формы и структуры частиц, активности и шероховатости поверхности, влияние наполнителей на тип и плотность, образующихся при вулканизации поперечных связей, механизм усиления [26-28].

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

В работе [29] показано, что кислородосодержащие функциональные группы, имеющиеся на поверхности углеродных материалов, можно рассматривать как поверхностные соединения. Для полной характеристики химической природы поверхностного слоя твердых веществ необходимо знать, в виде каких соединений присутствуют различные элементы, главным образом, кислород и водород, находящиеся на поверхности. Содержание кислорода в саже зависит от величины частиц и технологии синтеза. На минеральных наполнителях, в частности, белых сажах и аэросилах набор функциональных групп меньше, чем на углеродных материалах. Существование гидроксильных групп на поверхности минеральных наполнителей доказано и количественно оценено различными методами: ИКС, ЯМР по адсорбции воды. Гидроксильные группы на поверхности поликремневых кислот являются активными центрами, которые могут реагировать с низко и высокомолекулярными соединениями и которые в значительной степени оказывают усиливающее действие. Аморфная структура гидротированных полимерных кислот и окиси хрома и наличие в ней упорядоченных областей приводит к неоднородности в распределении ОН групп. Часть гидроксильных групп может также реагировать с образованием водородных связей [30].

В течение многих лет в состав композиционных полимерных материалов вводили различные виды волокнистых материалов. Однако, для усиления полимеров наиболее пригодны волокна, обладающие высокими механическими свойствами, устойчивостью к многократным деформациям, малыми остаточными деформациями, эластичностью.

Каждая область применения волокнистых наполнителей требует наличие не только наиболее важного для каждого случая свойства, но и соответствие определенному комплексу требований. Волокно, применяемое для усиления, можно разделить на три группы: природные, химические и минеральные. Природные и химические волокна повышают монолитность материала, его устойчивость к истиранию, действию хими-

чески агрессивных сред; минеральные – придают композициям высокую прочность и жесткость.

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

Анализ структурных изменений, происходящих при переработке резиновых смесей и эксплуатации РТИ, позволяет выбрать наиболее рациональные пути улучшения их качества с помощью модификации. При поверхностной модификации изменения затрагивают в основном поверхностный слой резины, ответственный за регулируемые свойства, а при объемной - изменяются свойства всего композиционного материала. К методам объемной модификации, которые более развиты по сравнению с методами поверхностной модификации, можно отнести химическую и физическую модификации каучуков и наполнителей, введение специальных добавок, изменяющих определенные свойства резин (адгезия, износостойкость, агрессивностойкость и др.). Методы поверхностной модификации включают защиту поверхности изделий покрытиями, диффузионные способы воздействия на весь материал через его поверхность, различные приемы обработки поверхности.

Модификация каучуков может быть проведена как на стадии их синтеза, так и при переработке резиновых смесей, модификацию структуры резины можно осуществить также и после её вулканизации [34-36].

Перспективным является применение модифицированных наполнителей. Модификация наполнителей - процесс, при котором состав на основе жидкого полимерного связующего проникает в поры и капилляры наполнителя. Для модификации используют растворы, дисперсии и расплавы термо- и реактопластов, дисперсии и растворы эластомеров, а также некоторые мономеры и олигомеры. С целью улучшения смачиваемости материалов в пропиточный состав вводят поверхностно-активные вещества. Введение ненаногенных ПАВ в количестве 0,5-3% облегчают

переработку резиновых смесей и значительно повышают динамические свойства резин. ПАВ способствует эффективному диспергированию наполнителей и агентов вулканизации, увеличению скорости и степени вулканизации. При введении ПАВ можно уменьшить количество оксида цинка в резиновых смесях, вулканизуемых серой с ускорителями. В наполненных системах эффект ПАВ тем заметнее, чем сильнее они адсорбируются на поверхности частиц теуглерода и ослабляют взаимодействие с каучуком. Однако, для теплостойких каучуков, особенно работающих в агрессивных средах, необходимо, наоборот, увеличение межфазного взаимодействия, т.к. граница раздела с теуглеродом часто является слабым местом при проникновении агрессивной среды в объем изделия.

Для придания композиционным эластомерным материалам требуемых свойств каучуки смешивают с органическими или неорганическими, сыпучими или жидкими веществами и подвергают затем вулканизации. Большинство ингредиентов изменяют свойства не только вулканизатов, но и резиновых смесей и влияют, таким образом, на их поведение в производственных процессах [18,37-38].

Вулканизирующие вещества представляют собой химически активные соединения, принимающие участие в образовании пространственной структуры вулканизатов [7,8,10]. В процессе образования пространственной структуры с увеличением степени поперечного сшивания происходит уменьшение среднечисловых (M_c) отрезков цепей полимера и соответственно увеличение количество поперечных связей в единице объема вулканизата (ν) [20].

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

речных связей или обратно пропорционально средней молекулярной массе отрезков цепи между узлами пространственной сетки вулканизата [12,20].

Изменение твердости и прочностных характеристик вулканизатов зависит от многих факторов. Так, при вулканизации каучуков серой в зависимости от содержания присоединенной серы, а значит и от густоты вулканизационной сетки, сначала до содержания связанной серы около 5 мас.ч. происходит увеличение прочности при растяжении вулканизатов. Такой вулканизат имеет свойства мягкой резины. При дальнейшем увеличении содержания связанной серы до 10 мас.ч. прочность вулканизатов снижается, материал становится жестким, кожеподобным. Если содержание связанной серы еще больше увеличить, то прочность вулканизата снова возрастает, и он превратится в твердый эбонит [20-23]. Это объясняется тем, что при достижении определенной степени сшивания расстояние между некоторыми узлами в результате неравномерности сшивания становится слишком малым, что затрудняет ориентацию молекулярных цепей при растяжении. Это приводит к локальным перенапряжениям, следовательно, к разрыву цепей в этих местах. Дальнейшее увеличение прочности связи с переходом от высоко эластической деформации к упругой и прочность в этом случае будет обусловлена чисто химическими связями.

С увеличением густоты вулканизационной сетки относительное и остаточное удлинения уменьшаются до очень малых значений, характерных для хрупких материалов. При этом эластичность изменяется по сложной зависимости: максимум эластических свойств проявляется при такой густоте вулканизационной сетки, при которой наблюдается максимум прочности для мягких резин. Кроме того, набухание в растворителях уменьшается пропорционально увеличению степени сшивания [39-40].

Для получения резин с заданным комплексом свойств необходимо обеспечить определенную степень поперечного сшивания эластомеров путем введения в композиции определенного количества вулканизирующих

веществ. При этом число образовавшихся поперечных связей будет зависеть от природы каучука, природы и содержания вулканизирующего вещества, условий вулканизации [7,20,25].

Некоторые ускорители одновременно являются вулканизирующими веществами [41]. Так, например, тиурамы, и полисульфидные ускорители при температуре вулканизации могут вулканизовать некоторые каучуки без применения элементарной серы. Активность большинства ускорителей повышается при введении оксидов металлов, стеариновой кислоты и др.

Ускорители вулканизации для одного вида каучука, могут полностью утратить свойства ускорителей и играть иную роль в композициях на основе другого каучука [42]. Например, дибензтиазолилдисульфид, являясь ускорителем вулканизации натурального и бутадиен-стирольных каучуков, служит замедлителем подвулканизации и пластификатором для наирита.

Применение [20] органических ускорителей внесло самые существенные изменения в процесс вулканизации каучука. Они значительно улучшают технические свойства вулканизатов, повышают сопротивляемость резиновых изделий старению, создают возможность получения однородных массивных изделий, сокращают продолжительность вулканизации, в результате чего в несколько раз уменьшается число оборудований и расход энергии, увеличивается производительность труда.

Многие ускорители [8,20,22] в процессе вулканизации взаимно активируются. Используя различные системы ускорителей можно влиять на свойства вулканизатов: изменять кривую “каучука-растяжение”, повышать напряжение при определенном удлинении и прочностные свойства даже в отсутствии усиливающих наполнителей.

Органические ускорители проявляют активное действие при вулканизации в присутствии некоторых оксидов и гидроксидов металлов. Наиболее эффективное действие оксиды металлов оказывают в присутствии жирных кислот-стеаринов, пальмитиновой, олеиновой и др. [9,12,20].

Характер действия активаторов зависит от типа каучука, примененных ускорителей, наполнителей и температуры вулканизации. Влияние активаторов на структуру вулканизатов и соответственно на физические, механические и эксплуатационные свойства вулканизатов разнообразно. В присутствии оксида цинка при вулканизации резиновой смеси всегда образуются цинковые соли ускорителей и сульфид цинка. Получаемые вулканизаты характеризуются более высокими физико-механическими показателями: прочностью, сопротивлением раздиру и динамической выносливостью, скорость же присоединения серы возрастает незначительно [24-25]. Установлено, что в присутствии активаторов увеличивается концентрация поперечных связей при одном и том же количестве связанной серы. Это свидетельствует об увеличении доли межмолекулярных и уменьшении доли внутри молекулярных связей.

Одним из важнейших методов модификации эластомеров является пластификация. Пластификаторы вводят в эластомеры с целью повышения их эластичности или пластичности при переработке и эксплуатации. При пластификации каучуков изменяются температуры стеклования, определяющие переработку смесей, а также эластические и другие свойства вулканизатов [37-38].

В связи с понижением вязкости при введении пластификаторов уменьшаются затраты энергии при смешении каучуков с ингредиентами и при формировании резиновых смесей, снижается температура переработки и, следовательно, уменьшается опасность преждевременной вулканизации. Кроме того, уменьшение вязкости резиновой смеси позволяет увеличивать содержание в ней наполнителей и, таким образом, снижать ее себестоимость [36-39].

Некоторые пластификаторы оказывают специфическое влияние на свойства резиновых смесей – повышают клейкость, уменьшают усадку при формировании и вулканизации. Введение пластификаторов существенно изменяет свойства вулканизатов и в некоторых случаях позволяет [42]

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

Самым распространенным простым способом объемной модификации является введение в резиновые смеси специальных добавок, повышающих адгезионные свойства резин, используются различные классы химических веществ, содержащих полярные и реакционноспособные функциональные группы, усиливающие взаимодействие на границе раздела фаз. Введением специальных добавок можно также существенно улучшить био- и износостойкость, фрикционные и другие свойства изделий. Например, введение дисульфида молибдена в резины позволяет снизить в 3-5 раз коэффициент трения резин в уплотнителях, введение антипиренов - повысить огнестойкость резин и снизить токсичность продуктов горения .

При использовании для модификации специальных добавок, возникают проблемы их распределения, растворимости в эластомере, определяющие механизм и эффективность их действия, фазовую структуру модифицированных систем. В ряде случаев желательно микрогетерогенное распределение модификаторов в объеме. Так, неожиданными оказались результаты изучения старения полисилаксанов. Долгое время оставалось непонятным, почему оксиды железа хорошо защищают от термоокислительного старения резины из силаксанового каучука, тогда, как известно, что ионы железа - мощные катализаторы окисления обычных диеновых каучуков. Оказалось, что в полисилаксанах на поверхности частиц стабилизатора происходит быстрое каталитическое окисление первичных газообразных продуктов, в результате чего вторичные окислительные цепи не развиваются, и вырожденного разветвления не происходит. В

связи с этим предложено применять нерастворимые, но тонкодиспергированные в резине термостабилизаторы [43].

Насколько важно оптимальное диспергирование малорастворяющейся добавки можно проследить при изучении модификации резин олиго-эфиракрилатами (ОЭА), которые являются многоцелевыми модификаторами: при переработке резиновых смесей они играют роль временных пластификаторов, в процессе вулканизации происходит их привитая полимеризация с образованием в эластомерной среде заполимеризованных и химически связанных с каучуком гетерогенных микрочастиц, выполняющих роль полифункциональных поперечных связей и усиливающих наполнителей. Оптимальный эффект усиления обеспечивают частицы размером $1,5-3 \cdot 10^{-8}$ м. Кроме того, эти соединения повышают прочность связей эластомера с наполнителями пластиками и конструкционными материалами в результате адсорбционного взаимодействия полярных функциональных групп. Использование ОЭА позволяет получить резины, сочетающие высокую твердость с хорошими динамическими свойствами, перспективные для изготовления клиновых ремней, маслостойких рукавов, офсетных пластин, транспортерных лент.

С практической точки зрения большой интерес представляет диффузионная модификация - способ введения модифицирующих растворимых добавок в объем материала через поверхность уже готового изделия. Диффузионная модификация осуществляется посредством опудривания поверхности резинотехнических деталей требуемым веществом или погружением их в жидкость с высокой его концентрацией. Таким способом могут быть введены антиоксиданты, пластификаторы, фунгициды и другие добавки.

Среди методов поверхностной модификации резин наиболее известно использование защитных покрытий. Лаковые покрытия широко применяются для улучшения качества резиновых обуви, но мало используются в резинотехнической промышленности. Для увеличения светостой-

кости резинотехнических деталей и снижения газопроницаемости могут быть применены непрозрачные покрытия, наносимые вакуумным напылением металлов в плазме тлеющего разряда. Предварительная обработка РТИ в плазме очищает их поверхность и увеличивает адгезию к напыляемому металлу.

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

Методы модификации можно классифицировать в соответствии с природой воздействия: механические, физические и химические.

Рассматривая методы обработки поверхности резин, приводящих к их химической модификации, необходимо отметить, что на вступающей в реакцию с модификатором поверхности находятся не только каучук и наполнитель, но переменные количества антиоксидантов, пластификаторов, продуктов превращения вулканизирующих агентов, которые также могут вступать в реакции с модификаторами [44]. Под влиянием влаги, воздуха, температуры, следов ПАВ происходит перераспределение низко молекулярных компонентов на поверхности и в объеме, для объяснение которого необходимо привлечение коллоидно-химических представлений. К сожалению, еще очень мало известно о диффузии растворимых и нерастворимых в каучуке компонентов резин при хранении и эксплуатации.

Необходимо также учитывать разную скорость реакций веществ на поверхности и объеме. Их превращения происходят в зависимости от степени гетерогенности, расположения в полимерной матрице, соотношения и скорости диффузии .

Достижение стабильных свойств изделий подвергнутых поверхностной модификации, невозможно без выполнения путей регулирования структуры поверхности. В целом, данное направление модификации РТИ является перспективным, владея её методами можно получать изделия из резин на основе наиболее дешёвых каучуков по оптимальной технологии.

Из методов поверхностной модификации наибольшее развитие получили методы, приводящие к повышению адгезионных свойств, вследствие образования на поверхности слоя, содержащего различные полярные и реакционно-способные группы.

К ним относятся: обработка различными органическими соединениями, галогенирование, обработка окислительными системами, радиационно-химическая и прививочная модификации, обработка в плазме газового разряда и др. Важность проблемы химической модификации поверхности резин подчеркивается тем, что правильная подготовка поверхности обычно устраняет влияние рецептурных факторов и позволяет пойти по пути универсализации клеев, обеспечивая высокопрочное крепление.

Обработка химическими модификаторами приводит к сильным изменениям как химической так и физической структуры и свойств поверхности резин[8, 22-25].

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

На эти процессы значительно влияют различные рецептурные факторы резин, что еще недостаточно изучено. Примером этого является плазмохимическая модификация - прививка к поверхности резин из газовой среды фторсодержащих соединений для получения антиадгезионных и

антифрикционных покрытий. Процесс отличается крайней нестабильностью, фторсодержащие покрытия часто отслаиваются от поверхности резины, наносятся неравномерно. Процесс, видимо, осложняется выпотеванием в вакууме на поверхности резины низкомолекулярных каучуковых ингредиентов, перерождением в плазме и отложением на поверхностях в виде адгезионноактивных тонких пленок.

Таким образом, для повышения эксплуатационных свойств композиционных полимерных материалов с помощью различных методов модификации необходимо развивать исследования, с одной стороны, по изучению структуры вулканизатов и её поверхности, их изменения в процессе эксплуатации и старения, а с другой - по изучению процессов модификации композиционных полимерных материалов и их влияние на эксплуатационные свойства изделий.

3. Местные минеральные сырьевые ресурсы и их применение в производстве резиновых смесей

В последнее время во всех отраслях промышленности существенно повысились требования к конструкционным и композиционным эластомерным материалам, а также изделиям на их основе, так как использование традиционных материалов не всегда обеспечивает их эксплуатационную надежность в экстремальных условиях.

Приоритетное значение приобретает создание экологически чистых ресурсо-сберегающих композиционных материалов различного назначения путем переработки и модификации местных минеральных ресурсов и вторичных продуктов промышленного производства.

Одним из путей решения этих задач является разработка новых эффективных технологий переработки и модификации местного минерального сырья и вторичных сырьевых ресурсов с целью получения очищенных, высококачественных и активных ингредиентов композиционных эластомерных материалов для получения резинотехнических изделий различного назначения.

Для успешного выполнения этой задачи в республике имеются разнообразные полезные залежи минерального сырья, такие как, ангренский каолин, бентониты Узбекистана, ГЛЕЖ, волластониты, базальт, мраморная мука, кварцы, фосфогипс-отход химических заводов фосфорных удобрений, сажа- отход производства ацетилен и др. Внедрение их в производство композиционных эластомерных материалов обуславливает необходимость разработки конкретных требований к ним с учетом их особенностей, составов и структуры [8,35-37,45].

Сырьевые материалы перечисленных месторождений неоднородны по физико-химическому и гранулометрическому составу, и поэтому требуют глубокого их изучения и определения влияния их на свойства композиционных эластомерных материалов и возможные методы повышения их влияния на свойства композиций для получения резинотехнических изделий различного назначения .

Исследования показали, что введение минерального наполнителя в эластомерную композицию приводит к повышению значения условного напряжения при 100-300%-ном удлинении резин. Данный эффект возрастает с увеличением содержания минерального наполнителя и его Суд. При этом резины, наполненные бентонитом, обладают большей прочностью при растяжении по сравнению с резиной, содержащей каолин. Такое поведение бентонита обусловлено развитой удельной поверхностью этого наполнителя, соответственно адсорбционной активностью, способствующей повышению эффекта взаимодействия каучук-наполнитель.

В тоже время установлено, что фосфогипс, так же как и мел является инертным наполнителем, введение которого не приводит к существенному повышению физико-механических показателей резин.

Установлено, что введение бентонита в состав эластомерной композиции значительно повышает сопротивление вулканизатов раздиру. Этот эффект особенно ярко проявляется при его высоких содержаниях (250

масс. ч), а динамические свойства композиций при многократном сжатии показали, что при введении его в состав композиции происходит уменьшение теплообразования на 15-20% и остаточной деформации на 50-60% [38-39].

Исследовано влияние смеси оксидов металлов на кинетику и механизм вулканизации резиновых смесей на основе каучуков различной природы. При этом установлено, что наилучший эффект при вулканизации наблюдается в случае использования каучука СКИ -3. Выявлены особенности процесса вулканизации: возрастание скорости вулканизации в главном периоде и расширение плато вулканизации. Установлено, что благодаря многофункциональному характеру смеси оксидов металлов в композициях на основе хлоропренового каучука создается возможность сочетания активаторов с вулканизирующими агентами, что позволяет упростить технологическую стадию приготовления резиновых смесей.

Предложены новые эффективные донорно-акцепторные ускорители вулканизации эластомеров на основе фосфатированных алкилоламов жирных кислот и охарактеризованы их физико-химический состав и структура. Изучено влияние фосфатированных алкилоламов жирных кислот на кинетику и механизм вулканизации. При этом установлены особенности процесса вулканизации: стойкость к преждевременной вулканизации резиновых смесей на основе стирольных каучуков, высокоскоростная серная вулканизация резиновых смесей на основе стирольных каучуков без признаков реверсии на стадии формирования вулканизационных сеток и широкое плато вулканизации; выяснено влияние алкильных заместителей в алкиллоламоде жирных кислот на кинетику вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКИ-3. Отмечено, сокращение индукционного периода и заметное возрастание скорости вулканизации в главном периоде в зависимости от содержания и поверхностно-активных свойств фосфатированного алкиллоамода жирных кислот.

Таким образом, проведенный анализ литературных материалов показывают, что формирование структуры композиционных эластомерных материалов и, вместе с тем ее технологические и технические свойства, в существенной мере определяется исходными характеристиками ингредиентов, природой полимера, активностью модификаторов и взаимодействием их на границе раздела фаз полимер – ингредиент.

На основании вышеизложенного возникает целесообразность проведения всестороннего и систематического исследования, направленного на создание новых видов ингредиентов для композиционных эластомерных материалов на основе местных сырьевых ресурсов, отличающихся доступностью, экономической целесообразностью, большой перспективой и обладающими рядом других практически важными свойствами.

В связи с этим, данная магистерская научно-исследовательская работа посвящена разработке научных основ создания импортозамещающих композиционных эластомерных материалов и изделий с использованием бентонита Узбекистана для резинотехнической промышленности, что является новым перспективным направлением и решает важную народнохозяйственную проблему Республики.

Для выполнения поставленной цели поставлены следующие основные задачи:

- провести детальные исследования, состава, физико-химических свойств, фазовых превращений при термической обработке бентонита наполнителей, теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение образования новых структур позволяющих получение композиционных эластомерных материалов с нужным комплексом свойств;

- разработка составов и технологий получения композиционных эластомерных материалов с применением бентонита.

ГЛАВА II ОБЪКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Объекты исследования

Характеристика исходных материалов

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

- синтетического цис-полиизопренового каучука СКИ-3
- синтетического полибутадиен-нитрильного каучука СКН-40
- синтетического полибутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30 АРКМ-15
- бентонит

Все применяемые при изготовлении резиновых смесей ингредиенты удовлетворяли требованиям соответствующих стандартов. Смеси изготавливались на лабораторных вальцах размером 160X300 мм, фрикция 1:1,2. режим смещения в каждом конкретном случае отрабатывался с учетом типа каучука [20].

Степень диспергирования наполнителей определяли по методу [32] сравнения эталонными микрофотоснимками. Из кусочка резиновой смеси ножницами отрезают тонкую нитевидную полоску толщиной 0,1-0,3 мм и помещают на предметное стекло. Для набухания резиновой смеси шприцом на предметное стекло наносят каплю растворителя. Набухший образец накрывают вторым предметом стеклом, расплющивают легким вращательным движением стекол относительно друг друга.

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

По этому методу можно получить результаты в течение 5-10 минут. Тщательно сравнивают (визуально) 10 полей зрения с таблицей эталонных

микрофотоснимков, при этом основное внимание обращают не на фон, а на размер и число агломератов.

В таблице приведены пять категорий размеров агломератов и семь классов оценки степени диспергирования технического углерода. Ширина полосы каждой последующей категории размеров агломератов в 3 раза больше предыдущей категории: ширина полосы каждого последующего класса оценки степени диспергирования в 3 раз больше предыдущего. Параметры категорий размеров агломератов и классов оценки степени диспергирования приведены в табл.1 – 2.

Таблица 1. Параметры категорий размеров агломератов

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

Таблица 2.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 |

Бентонит — природный глинистый минерал, имеющий свойство разбухать при гидратации (в 14—16 раз). При ограничении пространства для свободного разбухания в присутствии воды образуется плотный гель, который препятствует дальнейшему проникновению влаги. Это свойство, а также нетоксичность и химическая стойкость делает его незаменимым в производстве, строительстве, резиновой промышленности и многих других сферах деятельности.

Природные залегающие бентониты обычно имеют рН 6—9,5 (для 5 % водной суспензии после её отстаивания в течение 1 часа) и содержат менее 2 % карбоната натрия; общее содержание взаимозаменяемых натрия и кальция не превышает 80 мэкв/100 г. Существуют два типа бентонитов:

- кальциевый, с низкой степенью набухания;
- натриевый, с высокой степенью набухания (скорость вспучивания менее 7 мл/г или более 12 мл/г).

Бентонитом принято называть глину, содержащую не менее 70% минерала группы монтмориллонита. Монтмориллонит, это высокодисперсный слоистый алюмосиликат, в котором за счет нестехиометрических замещений катионов кристаллической решетки, появляется избыточный отрицательный заряд, который компенсируют обменные катионы, расположенные в межслоевом пространстве. Этим обусловлена высокая гидрофильность бентонита. При затворении бентонита водой она проникает в межслоевое пространство монтмориллонита, гидратирует его поверхность и обменные катионы, что вызывает набухание минерала. При дальнейшем разбавлении водой бентонит образует устойчивую вязкую суспензию с выраженными тиксотропными свойствами. Монтмориллонит обладает высокими катионообменными и адсорбционными свойствами.

Благодаря отмеченным выше свойствам, бентонит нашел широкое применение как вязко-гелеобразователь и связующее в качестве наполнителя для резиновых смесей.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей

Изучение кинетики процессов вулканизации резиновых смесей проводили согласно методике [33] на самопишущем вибрационном Реометре-100 фирмы «Монсанто» при следующих условиях:

Частота колебания ротора – 1,70 цикл/с

Угол поворота ротора – 0,051 рад.

Температура камеры – 155⁰С

Определение структурных параметров сетки вулканизатов

Структурные характеристики вулканизатов исследовали методом набухания [31], экстрагированием на аппарате Сокслета. Из резиновой пластины вырезают 4 образца и взвешивают первоначальную массу m_0 . затем образцы, завёрнутые в фильтровальную бумагу помещают в аппарат Сокслета с условными нумерациями для экстрагирования ацетоном в течение 18 часов. После экстрагирования образцы извлекают из экстрактора, помещают на фильтровальную бумагу, сушат в термостате при 60⁰С в течение 2 часов и после 30 минут выдержки при комнатной температуре взвешивают m_a . Затем аналогичным образом проводят экстрагирование образцов бензолом в течение 16 часов. По окончании экстрагирования образцы извлекают, помещают в бокс с 50 см³ бензола и оставляют в темноте 2 часа. После этого образцы по одному извлекают пинцетом из бюкса, осторожно промокают и помещают в заранее взвешенный бюкс. Бюкс с образцами

взвешивают и находят массу набухшего образца m_n . Бюксы с образцами оставляют в вытяжном шкафу на 8-10 часов, затем сушат при 60°C в течение 2 часов и взвешивают через 30 минут m_6 .

Количество ацетонового экстракта A_3 в % находят по формуле:

$$A_3 = \frac{m_0 - m_\alpha}{m_0} \cdot 100;$$

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

$$S = \frac{m_\alpha - m_\beta}{m_\alpha} \cdot 100;$$

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

$$d = m_n - m_\alpha / m_n ;$$

Параллельно определяют в исследуемых вулканизатах содержание связанной серы. Для этого образцы после ацетоновой и бензольной экстракции сжигают по методу Шонигера [33].

Навеску измельченной резины (30-60 мг) переносят в бензельную фильтровальную бумагу, аккуратно заворачивают и помещают внутрь платиновой сетки. Через содержащийся в колбе поглотительный раствор (10 мл 6%-ной H_2O_2) в течение 1-2 минут пропускают кислород. После сожжения вещества колбу оставляют на 20-30 минут для поглощения продуктов сожжения. Затем колбу открывают, тщательно смывают пробку и сетку водой из промывали и ставят на плитку. Раствор упаривают до объема примерно 10 мл, охлаждают, добавляют 1 мл 0,2 Н раствора HCl , 15 мл спирта, две капли индикатора 0,2 %-ного раствора и титруют 0,02 н $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ до перехода фиолетовой окраски раствора в исчезающую

голубую. После упаривания раствора до 10 мл определение заканчивают описанным выше способом.

Содержание серы в процентах вычисляют по формуле:

$$S = \frac{0.0003206(V - V_1)}{G} \cdot 100;$$

Где: К – поправка к титру 0,02 н раствора нитрата бария

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

V₁ - объем 0,02 н раствора нитрата бария, израсходованного на холостую пробу, мл

G – навеска вулканизатов до экстракции, мг

0,0003206 – количество серы, соответствующее 1 мл 0,02 н раствора Ва (NO₃)₂ .

Определение пласто-эластических свойств резиновых смесей

Пластоэластические характеристики исследованных каучуков СКИ-3, СКМС-30АРКМ-15 и смесей на их основе определяли в соответствии с ГОСТами: жесткость (ЖД) и эластическое восстановление (ЭД) – по ГОСТ 10201-75; пластичность (Р) – по ГОСТ 415-75; вязкость по Муни определяли на стандартном вискозиметре Муни фирмы «Монсанто» при 100-110⁰С.

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

При оценке пласто-эластических свойств резиновых смесей по сопротивлению образца осевому сжатию до заданной деформации и по

восстановлению его после разгрузки определяют усилие. Необходимое для сжатия в течение 30 с образца диаметром 10 мм и высотой 10 мм до высоты 4 мм между дисками диаметром 10мм. Прогревание образца перед сжатием в течение 20 мин и последующее сжатие производят при температуре 80⁰С. Для определения эластического восстановления и остаточной деформации образец после сжатия разгружают и через 30 с. измеряют его высоту [32].

Определение технических показателей вулканизатов

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

Твердость резины характеризуется сопротивлением вдавливанию в резину металлической иглы или шарика – индентора под действием усилия сжатой пружины или под действием груза. Твердость определяется глубиной вдавливания иглы в образец под действием сжатой пружины при соприкосновении плоскости основания прибора с поверхностью образца. Вдавливание иглы вызывает пропорциональное перемещение стрелки по шкале прибора.

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

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

Определение технологических свойств резиновых смесей в процессе пластификации

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

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

Данный метод позволяет, проводить процесс смешения при скоростях сдвига от 1 до 250 C^{-1} , т.е. при тех же скоростях сдвига, которые обычно имеет место при переработке каучука в производственном оборудовании (примерно от 1 C^{-1} до $10^2+10^3 C^{-1}$) и при температурах до 125 0C .

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

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

Пластифицируемость – отношение значения наибольшего момента к наименьшему.

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

Пластифицируемость – отношение значения наибольшего момента к наименьшему.

$$M_6 / M_M$$

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

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

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

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

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

Где $M_{\text{ср}}$ - среднее значение амплитуды колебания на 15 минуте,

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

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

Воспроизводимость полученных данных проверялась по результатам не менее 3-х экспериментов, проведенных в одних и тех же условиях. [33]

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Исследование влияние бентонита на технологические свойства резиновых смесей

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

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

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

тетраметилтиурамдисульфида и 2 масс. ч серы и 1 масс. ч. сульфенамида. Образцы приготавливали смешением на вальцах с последующей вулканизацией при 143°C в течение 30 мин.

Исследование проводили методом восстанавливаемости, т. е. при напряженном состоянии образцов. Время достижения теплового равновесия в образцах, помещенных в этанол, составляло 5 мин.

Об изменении скорости кристаллизации судили по индукционному периоду τ_0 и полупериоду кристаллизации $\tau_{1/2}$. Величину τ_0 оценивали косвенно по K_0 — начальному значению K , определяемому для каждой степени деформации через 10 мин после изотермической выдержки при заданной температуре кристаллизации. Показатель $\tau_{1/2}$ характеризует время, за которое процесс кристаллизации протекает наполовину, при этом $K = 0,5 K_0$.

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

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

Хемосорбционные связи определяют количество связанного с наполнителем каучука и углеродкаучукового геля в образцах.

Известно, что, при увеличении содержания серы, химически связанной с поверхностью наполнителя, возрастает доля каучука, связанного с наполнителем.

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

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

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

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

дозировках наполнителя. Полученные данные необходимо учитывать как при создании рецептур резин на основе кристаллизующихся каучуков для работы при низких температурах, так и при выборе режимов эксплуатации, поскольку процесс кристаллизации оказывает влияние на общий комплекс свойств эластомерных материалов.

Исследования проводилось предварительно высушенного при $T=378$ К и термообработанного при $T=1473$ К в течении 1 часа бентонитом.

При оценке адсорбционной активности бентонита по дифференциальной теплоте адсорбции низкомолекулярного углеводорода, который рассматривается как модель звена бутадиеновых и бутадиенстирольных каучуков, было установлено наличие на их поверхности активных центров. При этом 1,4-бутадиен реагирует с поверхностью бентонитом при степени заполнения $K=0,02$ (2%) с выделением 10,0-10,2 ккал/моль, как и при взаимодействии с БС-50.

Таблица 3

Химический состав исходного и термообработанного бентонита при 1273 К

| Наименование Показателей | Содержание, % | |
|--------------------------------|---------------|-------------------|
| | Бентонит | |
| | Исходный | термообработанный |
| SiO ₂ | 52,50 | 67,39 |
| Al ₂ O ₃ | 17,20 | 21,25 |
| CaO | 1,20 | 1,18 |
| Na ₂ O | 5,06 | 5,07 |
| K ₂ O | 0,27 | 0,28 |
| MgO | 3,62 | 3,54 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,56 | 0,18 |
| FeO | 0,13 | - |
| TiO ₂ | 0,30 | 0,41 |
| CO ₂ | 1,68 | - |
| SO ₃ | 0,28 | - |
| H ₂ O ⁻ | 9,15 | - |
| H ₂ O | 5,05 | 0,7 |

Известно, что бентонитовая глина относится к группе монтмориллонитовых глин, приурочена к верхнеглянцевым отложениям, рН водной суспензии 7-9. Химический состав Каракалпакского бентонита имеет несколько характерных особенностей, молярное соотношение между SiO_2 и Al_2O_3 колеблется от 4 до 5. Бентонит содержит оксиды железа, кальция, натрия, магния, титана и др. (табл.3).

Таблица 4. Удельная адсорбционная поверхность и маслосмочность бентонита до и после термообработки при 1273 К в течении 2 часов

| Наименование показателей | Бентонит | |
|---|----------|-------------------|
| | Исходный | Термообработанный |
| Удельная адсорбционная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | 29,1 | 35,4 |
| Маслосмочность, $\text{мл}/100 \text{ г}$ | | |
| - льняное масло | 32,0 | 34,1 |
| - вазелиновое масло | 38,2 | 44,2 |
| - дибутилфтолат | 36,4 | 43,0 |
| - дибутилсебацнат | 36,1 | 43,0 |

В результате исследований установлено, что бентонит обладает высокоразвитой удельно-геометрической поверхностью, особенно после термообработки, благодаря этому имеет повышенную маслосмочность (табл. 2). Последний показатель существенно уменьшается с увеличением содержания ароматических углеводов в масле.

Проведенные исследования показывают высокие адсорбционные свойства бентонита, а после термообработки ее структурные показатели приближаются к синтетическим минеральным наполнителям, благодаря чему появляется возможность их замены структурно модифицированным бентонитом в производстве композиционных эластомерных материалов .

Поскольку структурообразование в полимере при введении дисперсных наполнителей является одним из факторов, определяющих их усиливающую активность, и в этой связи целесообразно было изучить

свойства основного элемента усиленной вулканизационной сетки и структуры композитов в более простых системах-концентрированных дисперсиях наполнителей в жидкой углеводородной среде и растворах полимеров.

Изучение структуры бентонитовых глин электронно-микроскопическими исследованиями показало, что они состоят из частиц чешуйчатой формы, преимущественно плотных и имеющих расплывчатые очертания: местами встречаются также волокнистые складки, образованные по-видимому, в результате скручивания пластинчатых частиц. Размеры крупных бентонитовых частиц доходят до 0,6 мк.

С помощью конического пластометра были исследованы структурно-механические свойства концентрированных дисперсий наполнителей в м-ксилоле и 5%-ном растворе бутадиенстирольного каучука СКМС-30АРКМ-15. Определяли предельное напряжение сдвига дисперсий без каучука $(Pm)_o$ и содержащих растворенный каучук $(Pm)_к$. По разности $(Pm)_к - (Pm)_o = \Delta Pm$ судили о степени усиления углеродной структуры каучуком. Кроме того, устанавливали оптимальную концентрацию наполнителя в дисперсии, необходимую для образования прочной коагуляционной структуры. Одновременно оценивали технологические свойства смесей и механические характеристики резин стандартного типа на основе СКМС-30АРКМ-15, содержащих исследуемые наполнители 40 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Несмотря на близкие физико-химические свойства во всех случаях бентонита проявляет относительно высокую усиливающую активность, что обусловлено их высоким адсорбционным свойствам. При диспергировании и термообработки бентонита происходит еще больше разупорядочение его структуры, следовательно, повышение его активности связано с образованием новых активных центров.

Усиливающая активность бентонита возрастает в общем случае пропорционально увеличению площади его поверхности при условии неизменной степени окисления при термообработке и не имеет, как предполагалось максимума при удельной адсорбционной поверхности 28-30 м²/г.

Выяснено, что степень окисления поверхности бентонита существенно влияет на его усиливающую способность. Установлено, что образцы бентонита с удельной адсорбционной поверхностью 34 м²/г при содержании связанного кислорода 3,0:4,0% оказывают наибольшее упрочняющее действие как в модельных, так и реальных системах.

Наиболее вероятно, что наблюдавшееся ранее снижение прочностных показателей резин при введении в смесь нетермообработанного бентонита с удельной адсорбционной поверхностью, превышающей 28 м²/г, вызван во-первых все возрастающая в процессе диспергирования степень окисления поверхности бентонита, препятствует его адсорбционному взаимодействию с эластомером, а во-вторых подобно окисленным типам наполнителей снижает структурирующую активность вулканизирующей группы, что подтверждается результатами определения влияния количества связанного с поверхностью наполнителя кислорода на содержание связанной серы и концентрацию поперечных связей рассчитанному по степени их равновесного набухания в м-ксилоле в резинах из СКС-ЗОАРКМ-15.

Исследования показывают, что концентрация наполнителей, соответствующая началу возрастания прочности дисперсии, является оптимальной для образования упрочненной коагуляционной структуры.

Бентонит, образуя довольно слабую коагуляционную структуру при относительно небольших степенях наполнения и обладая низким коэффициентом трения, в меньшей мере, чем БС-50, затрудняет сегментальную подвижность макромолекул каучука и, следовательно, меньше влияет на развитие кристаллизационных процессов в резине при

растяжении. В условиях многократных деформаций высокая теплопроводность и низкий коэффициент трения бентонита способствуют меньшей генерации тепла в вулканизатах и его отводу, что обеспечивает улучшение усталостных свойств наполненных резин.

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

Таблица 5

Стандартная рецептура резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15 с различным содержанием бентонита

| Наименование ингредиентов | Рецептуры и содержание ингредиентов, масс.ч. | | | | | | | |
|---------------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| СКМС- 30 АРКМ -15 | 100 | 100 | - | - | -- | - | - | - |
| СКИ-3 | - | - | 100 | 100 | - | - | -- | - |
| СКН-18 | - | - | -- | -- | 100 | 100 | - | - |
| Наирит КР-50 | - | -- | - | - | - | -- | 100 | 100 |
| Сера | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | - | - |
| Окись магния | - | - | - | - | - | - | 7 | 7 |
| Дибензиазолилдисульфид | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Бентонит | - | 60 | - | 30 | - | 50 | - | 40 |
| Оксид цинка | 5,0 | - | 5,0 | - | 5,0 | - | 5,0 | - |
| Стеариновая кислота | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Каолин | 50,0 | 40,0 | 50,0 | 70,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 60,0 |

С целью выявления влияния бентонита на технические свойства композитов, подробно были рассмотрены упруго-прочностные свойства наполненных резин. Исследованиями установлено, что введение каракалпаксаого бентонита в эластомерную композицию повышает

значения условного напряжения при 100-300%-ном удлинении и прочность при растяжении, по сравнению с резиной, содержащей серийно применяемые наполнители. Например, введение 40 мас. ч. бентонита в состав эластомерной композиции на основе СКМС-30 АРКМ 15 приводит к увеличению прочности резин на 11,8 МПа, соответственно, от не наполненного каучука.

Таблица 6
Технологические и эксплуатационные свойства резин*

| Наименование показателя | Резина наполненная | |
|-----------------------------------|--------------------|----------|
| | БС-50 | Бентонит |
| P , усл.ед. | 0,49 | 0,47 |
| d , кг/м ³ | 1310 | 1310 |
| Кольцевой модуль, 3/2 | 2,0 | 3,2 |
| f_p , Мпа | 16,8 | 18,2 |
| $E_{отн}$, % | 760 | 750 |
| $E_{ост}$, % | 30 | 24 |
| После старения, 373К, 72 час: | | |
| f_p , Мпа | 15,9 | 17,4 |
| $E_{отн}$, % | 700 | 650 |
| $E_{ост}$, % | 26 | 20 |
| P_a , кН/м | 23,7 | 24,2 |
| Истираемость, мм ³ /Дж | 42 | 25 |
| Твердость по Шору-А | 65 | 66 |
| Огнестойкость, с | 45 | 45 |

*¹) содержание наполнителей 40 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Изучение влияния бентонита в качестве минерального наполнителя на динамические свойства резин при многократном сжатии показало, что при введении его в состав композиций наблюдается уменьшение теплообразования и остаточной деформации. МБ также влияет на динамическую выносливость резин при многократном растяжении ($N_{рас}$).

2. Изучение бентонита на кинетику вулканизации каучуков

Благодаря специфики строения и поверхностно активным свойствам, наличие функциональных групп различной природы в углеводородном радикале позволили оценить влияние наполнителей на кинетику и механизм вулканизации эластомерных композиций на основе каучука различной природы.

Изучение кинетики вулканизационных процессов, протекающих с участием минеральных наполнителей и органических ускорителей, позволило бы выявить ряд общих закономерностей вулканизации эластомеров, имеющей немаловажное значение при формировании структуры композиционных эластомерных материалов.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в этой области, изучения влияния азот-, фосфорсодержащих ускорителей, имеющих в своем составе одновременно донорно-акцепторные группы, на кинетику и механизм вулканизации остается весьма актуальным.

Начальное инициирование процесса вулканизации может быть обусловлено термическим распадом ускорителя на свободные радикалы или образованием их в результате окислительно-восстановительной реакции между ускорителем и серой либо полимерной цепью. Под влиянием этих радикалов возникают свободные полимерные радикалы каучука, которые в дальнейшем образуют трехмерную структуру вулканизата.

Ускорители вулканизации каучука после начального инициирования процесса свободными радикалами сопровождается образованием неустойчивых промежуточных полисульфидных комплексов из молекул ускорителя и серы, при распаде которых выделяются активные фрагменты серы, также участвующие в структурировании молекулярных цепей каучука. В процессе вулканизации протекают и реакции между серой,

каучуком, ускорителями, наполнителями и другими продуктами, образующимися в системе, не проходящие через стадию образования свободных радикалов. Ускорители могут, взаимодействуя с каучуком, вступать в его структуру [29].

Как показали результаты исследований каучука кинетических кривых смесей на основе СКИ -3, СКМС -30РП с увеличением концентрации ФАЖК происходит увеличение индукционного периода, свидетельствующее о возрастании стойкости резиновых смесей и преждевременной вулканизации. Важнейшей особенностью ФАЖК является замедление процесса в начальной стадии вулканизации, которое обусловлено тем, что в смеси в течение длительного времени могут находиться в вязкотекучем состоянии. Указанное обстоятельство крайне важно при вулканизации дублированных смесей, при которых увеличение продолжительности пребывания в зоне стыка в вязкотекучем состоянии приводит к повышению прочности связей многослойных резин и изделий сложной конфигурации.

В результате проведенных исследований установлено влияние температурно-временных факторов и резиновых смесей на основе СКИ-3, СКМС-30АРКМ. Показана высокоскоростная серная вулканизация сеток, а в случае СКИ-3 сокращение индукционного периода и заметное возрастание скорости вулканизации и широкое плато вулканизации.

Установлено, что в резиновых смесях на основе СКИ-3, СКМС-30АРКМ где максимум содержания связанной серы по времени совпадает с максимумом сшивки. Данное указывает на то, что в начальных стадиях вулканизации образуются полисульфидные связи, которые при дальнейшем нагревании переходят в связи с меньшим числом атомов серы. Характерным для взаимодействия минерального наполнителя и ускорителя в данных композициях является уменьшение степени сульфидности поперечных связей в оптимуме вулканизации при одновременном увеличении густоты сетки.

Изменение структуры вулканизационной сетки свидетельствует о том, что усиливается гетерогенный характер реакций, уменьшается доля серы, наполнителя и ускорителя, расходующихся в побочных реакциях.

Следствием гетерогенного характера реакции является формирование вулканизационной сетки с более узкой межмолекулярной реакцией активных цепей, что приводит к созданию эластомерных композиций с высоким модулем упругости.

Влияние распределение и диспергирование технического углерода обусловлено тем, что эти вещества адсорбируются на поверхности наполнителя, модифицируют ее, способствуют смачиванию частиц наполнителя каучуком и разрушению агломератов. Эффективность действия бентонита, как диспергатора наполнителей мало зависит от структуры неполярных частиц ПАВ молекулы ускорителя. Влияние ускорителей на степень диспергирования наполнителя по длине алкильного радикала возрастает в ряду C_9-C_{16} , что обусловлено их различной адсорбционной способностью. Выяснено, что степень диспергирования минеральных наполнителей и бентонита в смесях зависит от удельной поверхности и адсорбционных свойств наполнителя.

(Рис.1.)

В качестве объектов исследования были использованы стандартные наполненные резиновые смеси на основе каучуков общего и специального назначения в следующем соотношении на 100 мас.ч. каучука: сера-2,0 мас.ч.; окись цинка – 5,0 мас.ч.; сажа ДГ-100-20,0 мас.ч., бентонит для изопренового каучука в 10,0; 15,0; 20,0 мас.ч. соответственно.

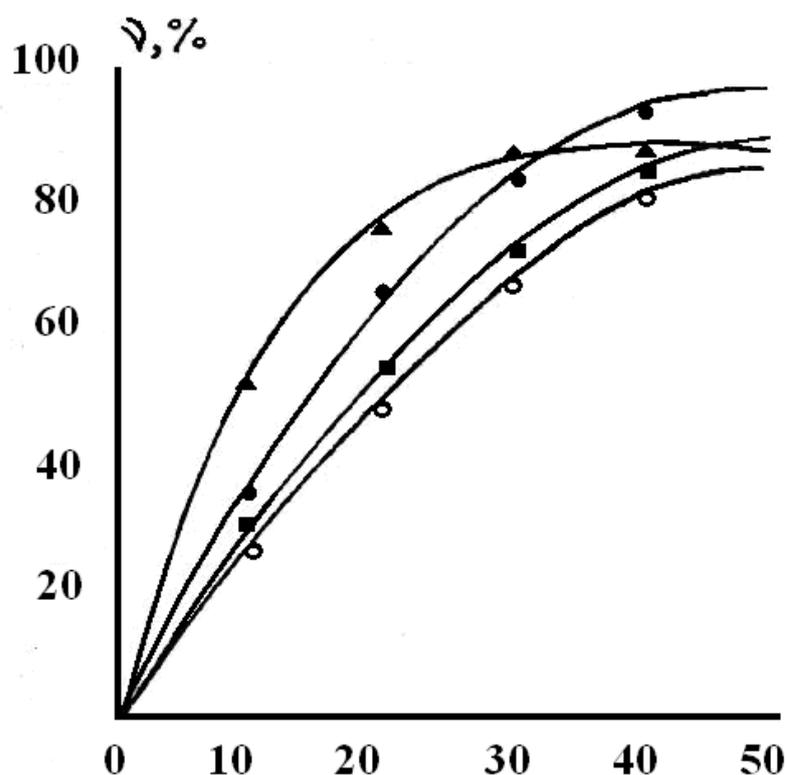


Рис.1. Зависимость степени диспергирования наполнителей от их содержания в резиновых смесях на основе СКМС-30РП

■ – тех. углер.; ▲ – бентонит; ● – каолин; ○ – мел. (содержание ускоритель 30 масс.ч. на 100 масс.ч каучук).

Как показали результаты исследования кинетических кривых смесей на основе метилстирольного каучука существенных изменений не наблюдается. Однако с увеличением концентрации происходит увеличение индукционного периода, свидетельствующее о возрастании стойкости резиновых смесей к преждевременной вулканизации.

Из кинетических кривых (Рис. 2-3) наблюдается сокращение индукционного периода и заметное возрастание скорости вулканизации. Особенно это ярко проявляется при содержании 40,0; 30,0; 20,0 мас.ч. бентонита на 100 мас.ч. каучука одновременно с увеличением бентонита в составе композиции наблюдается увеличение плотности сшивания, о чем свидетельствует возрастание максимального значения модуля сдвига и широкое плато вулканизации (рис.4)

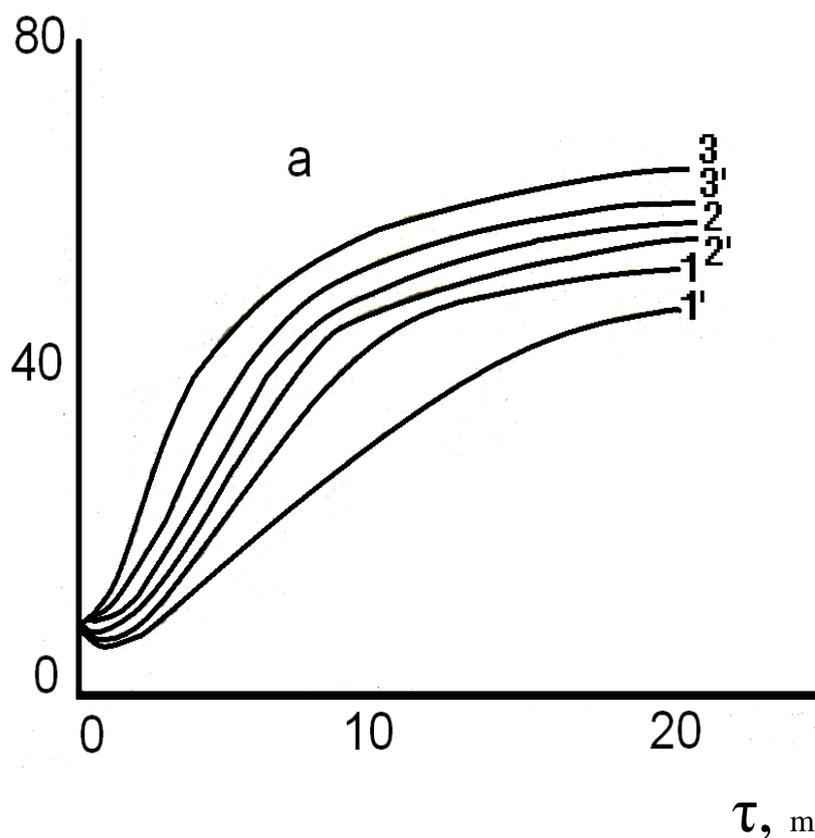


Рис.2. Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКИ-3
 Содержание бентонита 1(40), 2 (30), 3 (20), ДФГ 1¹(0.1), 2¹ (0.2), 3¹ (0.3) на 100 масс.
 ч. каучука при температуре 121⁰ С.

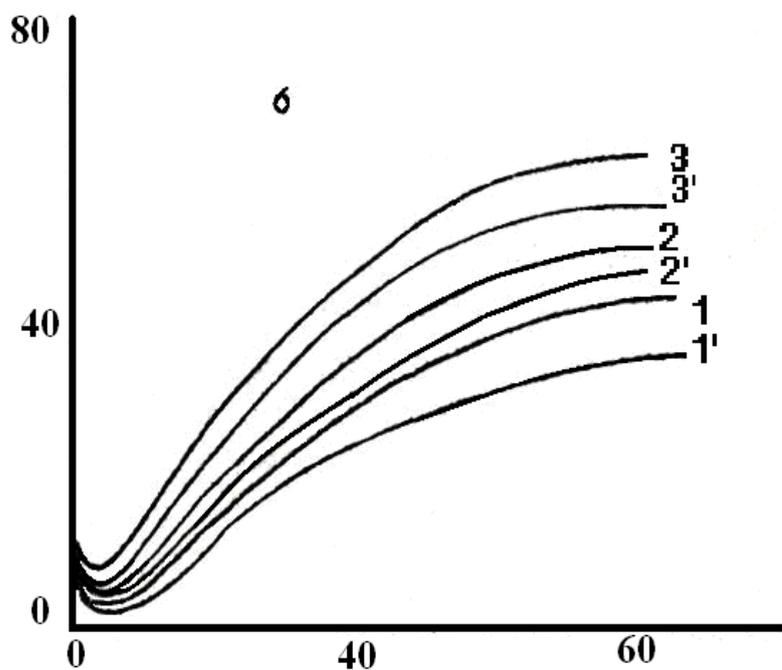


Рис.3. Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКМС-
 30АРКМ-15
 Содержание бентонита 1(40), 2 (30), 3 (20), ДФГ 1¹(0.1), 2¹ (0.2), 3¹ (0.3) на 100 масс. ч.
 каучука при температуре 121⁰ С.

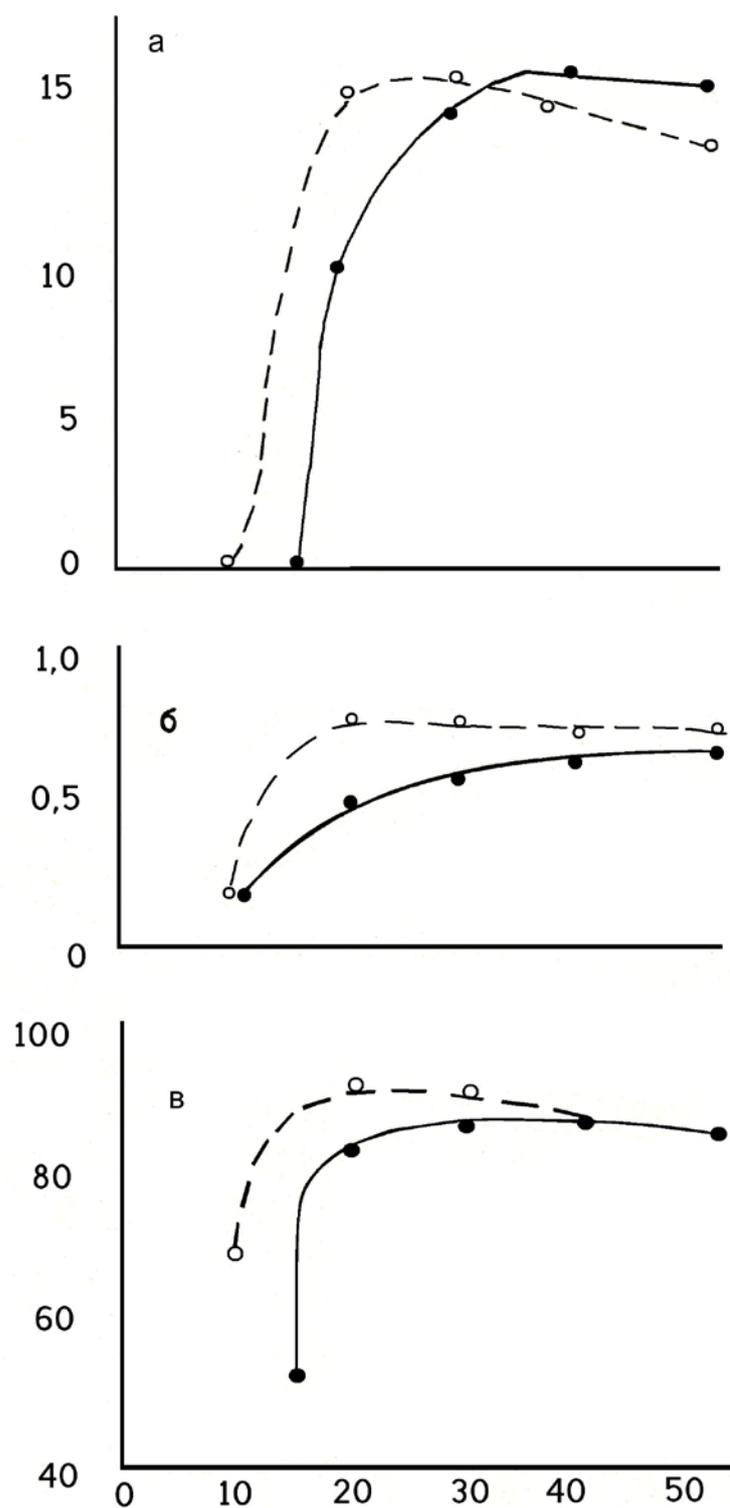


Рис.4. Кинетика изменений числа активных цепи (а), Число сшитых макромолекул (б) Доля активных цепей сетки (в) В резинах на основе каучука СКМС-30 АРКМ -15 содержащих 0.2 масс.чДФГ и бентонита 20 масс. ч.

Сопоставляя кинетические данные, следует отметить относительно высокую скорость вулканизации эластомера в присутствии наполнителя и ускорителя. 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 эластомерных композиций.

3. Исследование влияния бентонита на образование поперечных связей

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

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

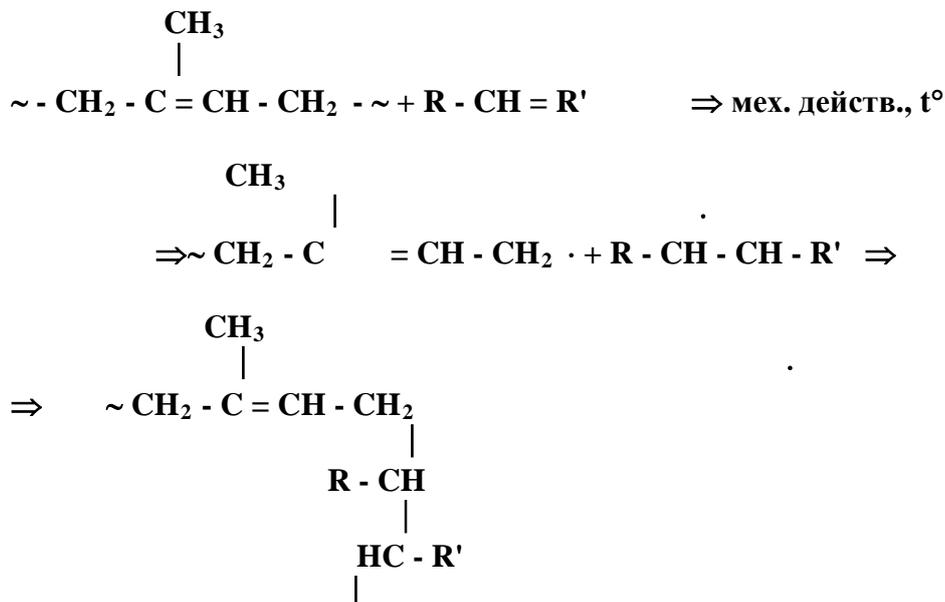
Кроме того, гидроксильные группы на поверхности структурно-химически модифицированного бентонита имеют промежуточную кислот-

ность между >P-ОН и В-ОН. Примеси в составе бентонита могут иметь кислотность или основность, значительно отличную от величин, даваемых синалонами. Кроме растворимых солей, содержится некоторое количество алюминия на поверхности, достаточно кислотную, чтобы протонизировать аммиак. Именно следам алюминия был приписан источник более кислых центров на бентоните. Это “внутренняя кислотность”, которую не следует смешивать с показателем рН водной вытяжки, как установлено, влияет на перекисную вулканизацию. Высказано предположение, что, эти центры играют роль при взаимодействии каучук-наполнитель.

В результате проведенных исследований показано, что бентонит может быть классифицирован как наполнитель, аппретированный в ходе его формирования олигомерным покровом, характеризующийся повышенной диспергируемостью и совместимостью с эластомерной матрицей, которые обеспечивают создание композиционных эластомерных материалов с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Полученные результаты позволяют предположить, что благодаря аппретированному слою частиц бентонит, выполняющего функцию промежуточной смазки при относительно небольших дозировках, происходит диспергирование наполнителя в смеси и образование более развитой структуры наполнитель-каучук.

На основании вышеизложенного можно отметить следующей предполагаемый механизм взаимодействия бентонит с эластомером.



Таким образом, введение структурно-химически модифицированных наполнителей в состав эластомерной композиции повышает межфазное взаимодействие на границе раздела “каучук-наполнитель” за счет образования дополнительных связей между каучуком и модифицированными наполнителями, что приводит к получению композиционных эластомерных материалов и резино-технических изделия на его основе с заданными свойствами.

ВЫВОДЫ

На основе полученных результатов можно сделать следующие основные выводы/заключения:

1. Изучены технологические свойства наполненных эластомерных композиций с термообработанным бентонитом при этом показано, что минеральные наполнители по значению кажущейся энергии активации вязкого течения, повышению эффективной вязкости и снижению способности системы к накоплению энергии эластических деформаций.

2. Показано, что эластомерные композиции с бентонитом по технологическим и физико-механическим свойствам, идентичен, как и в случае наполнения с мелом.

Выявлена, целесообразность применения вышеуказанных наполнителей в резиновых смесях в комбинации с техуглеродом.

Показана, возможность направленного регулирования технологических и технических свойств эластомерных композиций за счет изменения степени наполнения и соотношения минеральный наполнитель техуглерод.

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

Список литература

1. Идея национальной независимости. Основные понятия и принципы. Узбекистан 2000 г. 80 стр.
2. Модернизация страны и построение сильного гражданского общества наш главный приоритет. Доклад президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на совместном заседании законодательной палаты и сената олий мажлиса Республики Узбекистана. Народное слово. 28.01.2010 г. № 19
- 3 Доклад президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании кабинета министров, посвященном итогом социально экономического развития страны в 2009 году и важнейшим приоритетам экономической программы на 2010 год. Народное слово. 30.01.2010 г. № 21
4. Негматов С.С. Проблемы создания эффективных ингредиентов на базе минерального и вторичного сырья Республики Узбекистан и композиционных материалов многофункционального назначения. //Ж. Композиционные материалы.- 2007.- № 3.- С. 4-8.
5. Ибадуллаев А., Тешабаева Э.У., Негматов Н.С. ЭПР- и ИК-спектроскопические исследования структуры полимерных композиций, наполненных модифицированным углеродом, вблизи перколяционного порога протекания.//Ж. Композиционные материалы.- 2001.- № 2.-С.64-66.
6. Ибадуллаев А., Козлов А.А., Юсупбеков А.Х. О возможности использования комбинации вторичных волокон в качестве наполнителя в производстве композиционных эластомерных материалов.// Ж. Док. Акад. Наук РУз,1994.- №7.- С.28-30.
7. Хабибуллаев П.К. Композиты и современная технология. //Ж. Компо-

- зиционные материалы.- 2000.- № 1.- С. 4-11.
8. Негматов С.С. Композиционные материалы: фундаментальные и прикладные аспекты разработки композиционных полимерных материалов для машин и механизмов хлопкового комплекса. // Ж. Композиционные материалы.- 2000.- №1.- С.30-39.
 9. Мелкумов А.Н., Замесова И.Ф. Тандем науки и производства: прикладные аспекты композиционных материалов и изделий из них. //Ж.Композиционные материалы.- 2000.- № 1.- С.39-42.
 10. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины М., Изд. «Химия» 1978., 527 с.
 11. Федюкин Д.Л. и др. Использование методов модификации для повышения качества каучуков и резин. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1984.-125 с.
 10. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х., Козлов А.А., Таджибаева Г.С. Влияние модификации волластонита на свойства резин.//Ж. Док. Акад. Наук РУз.- 1994.- №5 - С.33-35.
 11. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х. Исследование механизма образования поперечно-химических связей в вулканизатах, наполненных модифицированным углеродом: Сбор.науч.трудов Таш ХТИ.- Ташкент, вып.2.- 1993.- С.100-104.
 12. Широкова Л.А., Слепцова С.А., Америк Ю.Б. Фотолиз серосодержащих полимеров: Высокомол.соед.-1990.- Серия А.- Т.32.- № 4.- С.855-859.
 13. Negmatov S.S. Progressive technology of processing raw materials and industrial waster and their utilization to creat compozition material far ferios purposes. XVIII Ulusal Kimya Kongrese 5-9 temmur 2004 kars.

14. Негматов С.С. Композиционные материалы: фундаментальные и прикладные аспекты разработки композиционных полимерных материалов для машин и механизмов хлопкового комплекса // Ж. Композиционные материалы.- 2000.- № 1.- С.30-39.
15. Тиллаев Р.С., Акбаров Х.И., Дюсебеков Б.Д. Физико-химические основы разработки новых антикоррозионных композиций на основе отходов хлопководства // Ж. Композиционные материалы.- 2000.- № 1.- С.46-48.
16. Самигов Н.А., Тулаганов А. Создание и исследование высокопрочных и химически стойких строительных композитов // Ж. Композиционные материалы.- 2000.- № 1.- С.74-77.
17. Yusupbekov A.KH., Ibadullaev A., Tadjibaeva G., Sultanov B., Yuldashev D. Modification of surface of mineral fillers with elastic aliricic chain polymers. // «Modern problems of polymers science». International research conferense abstracts of snort communications.- Tashkent, 1995.- P.82.
18. Юсупбеков А.Х., Юлдашев Д.Я., Юсупбекова Ф.З. Роль поверхностно-активных веществ при создании энергосберегающей технологии получения композиционных эластомерных материалов // Ж. Композиционные материалы.- 2001.- № 4.- С.14-18.
19. Донцов А.А. Процессы структурирования эластомеров .- М.: Химия, 1988 -287с.
20. Негматов С.С., Юсупбеков А.Х., Мухамедов А.А., Абдурахманова Ш.Г., Абдуллаева Р.И., Искандарова М.И., Джумабаев А.Б., Лутфуллин К.Л., Негматов Н.С. Современное состояние и перспективы развития композиционного материаловедения в Узбекистане // Ж. Композиционные материалы.- 2001.- № 3.- С.6-10.

21. Негматов Н.С. Исследование возможности тонкой очистки волластонитового концентрата от окислов железа // Ж. Док. Акад. Наук РУз, 1999.- С.32-34.
22. С.С. Негматов, Д.А. Вахабов, А.У. Тошматов, А.М. Лысенко, А. Ибадуллаев. Исследование и разработка путей усовершенствования основных стадий технологии получения тонкодисперсных высокоэффективных ингредиентов из местного сырья // Ж. Комп. материалы. -2003г. -№ 1.-53с.
23. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х., Абдурашидов Т.Р., Горбунов В.А. Карбоксиреакционная способность углеродсодержащего вторичного сырья. ЖПХ, 1986.- №11.- С.2582 - 2585.
24. Ибадуллаев А. Исследование и разработка эффективной технологии получения высококачественного наполнителя кизилгия для композиционных эластомерных материалов // Ж. Композиционные материалы.- 2003г.- № 3.- С.35-38.
25. Негматов С.С., Ибадуллаев А., Салимсаков Ю.А., Лысенко А.М. Механо-химическая активация эффективный метод повышения эксплуатационных свойств и долговечности композиционных материалов // Ж. Композиционные материалы.- 2003г.- № 2.- 47 с.
26. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х., Таджибаева Г.С. О влиянии волластонита на термоокисление к деструкции эластомеров // Ж. Док. Акад. Наук РУз, 1995.- №1.- С.32-34.
27. Ибадуллаев А., Юсупов А.М., Негматов С.С., Таджибаева Г.С. Усиление эластомеров со структурно-химически модифицированным бентонитом // Ж. Композиционные материалы.- 2001.- №2.- С.47-49.

- 28.Ибадуллаев А. Физико-химическая модификация композиционных эластомерных материалов полифункционального назначения // Ж.Композиционные материалы.- 2000.- № 1.- С.48-50.
- 29.Негматов Н.С. О составе и свойствах волластонита Койташского месторождения // Узбекский химический журнал.- 1999.- № 2.- С.5-8.
31. Захарова Н.Д., Захаркин О.А. Лабораторный практикум по технологии резины. М.: Химия. 1988.-256с
32. Красовский В.Н. Структура и свойства резин. Методические указания к лабораторному практикуму. Ленинград. 1992.- 236с.
33. Куренков Б.Ф. Практикум по химии и физики полимеров. М.: Химия 1990.-193с.
- 34.Ибадуллаев А., Негматов С.С., Мирзаолимов М.Р., Хайдаров И.Ю., Ибадуллаев У.М., Тешабаева Э.У. Влияние дисперсных наполнителей на вязкоупругие свойства не вулканизированных эластомеров // Ж. Композиционные материалы.- 2003г.- № 2.- 5 с.
- 35.Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х., Таджибаева Г.С. Новый алюмосиликатный наполнитель для резиновых смесей. // Тезисы докладов. Первой Российской научно-практической конференции резинщиков. “Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее”, Москва, 1993.- 198 с.
- 36.Аминов Ш.С., Ибадуллаев А и др. Положительное решение о выдаче Патента РУз от 20.01.97. “Активатор резиновых смесей” по заявке, № 1 НДР 9601062. 1/ГФ от 30.12.95.
- 37.Аминов Ш.С., Ибадуллаев А. Роль оксидов переходных металлов в процессе вулканизации эластомерной композиции //Конференция молодых ученых по химии и физике высокомолекулярных соединений: Тез.докл.- Ташкент, 1996.- 43 с.
- 38.Аминов Ш.С., Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х. Изучение влияния активаторов на технологические свойства смесей. // IV Научно-теорети-

ческая и техническая конференция ТашХТИ: Сб.тез.докл.-
Ташкент,1995.- 21 с.

- 39.Аминов Ш.С.,Ибадуллаев С., Юсупбеков А.Х. Резиновая смесь. // Патент РУз. Бюллетень № 3.- № 3798.- 1996.
- 40.Аминов Ш.С.,Ибадуллаев С., Юсупбеков А.Х. Эластомерная композиция. // Патент РУз Бюллетень № 3.- № 3795.-1996.
- 41.Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А., Аминов Ш.С. Ускоритель вулканизации резиновых смесей. // Патент РУз № 2180/1 от 20.05.96. Бюллетень изобретений 1996, № 3.-70 с.
- 42.Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А., Негматов Н.С. и др. Патент РУз № 3582/1 от 29.11.95. Эластомерная композиция. Бюл. Изобретений 1996, № 2.- С.61-62.
- 43.Юсупбеков А.Х., Аминов Ш., Ибадуллаев А., Юлдашев Д.Я. Патент РУз № 9500603/1 от 08.07.96. Эластомерная композиция. Бюл. изобретений 1996, № 3.- 70 с.
- 44.Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А., Тиллаев С.К. Влияние азотсодержащего ускорителя на кинетику вулканизации эластомеров // 5 Научно-техническая и теоретическая конференция ТашХТИ: -Ташкент, 1996.- 141 с.
- 45.Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А., Тиллаев С.К., Салимсаков Ю.А. Влияние ускорителя вулканизации на технологические свойства эластомерных композиций // Материалы Республиканской научно-технической конференции “Композиционные материалы и их применение”: -Ташкент, 1994.- С.138-140.
- 46.Юсупбеков А.Х., Юлдашев Д.Я., Ибадуллаев А., Аминов Ш. Механохимические процессы протекающие при смешении полимеров с наполнителями. // Материалы Международного симпозиума по механо- химии.- Ташкент, 1995.- С.221-222.

47. Ибадуллаев А., Негматов Н.С. Влияние поверхностной модификации вулканизатов на их технические и фрикционные свойства //Ж.Композиционные материалы.- 2002.- №1.- С.41-44.
48. <http://www.e-plastic.ru>
49. <http://www.latex.casarsusa.com>

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Нурмуродова Н.Ф., Тешабаева Э.У., Вапаев М.Д. Усиление каучуков общего назначения с бентонитом. Труды XXIII – научно - технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата «Умидли кимёгарлар-2014», 2014, 1-том, С.266.
2. Вапаев М.Д., Киямова Д.Ш., Нурмуродова Н., Тешабаева Э.У. Влияние наполнителя и вулканизирующего агента на кристаллизацию каучуков общего назначения. Актуальные вопросы в области технических и социально – экономических наук. Республиканский межвузовский сборник., 2014, Часть I. С.348.