

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

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Киямова Дилфуза Шарифовна

**Изучение Влияния Фурановых Олигомеров Процесса Вулканизации
Резиновых Смесей**

ДИССЕРТАЦИОННАЯ

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

Научный руководитель:
д.т.н., проф. Ибадуллаев.А.С.

ТАШКЕНТ – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ИНГРЕДИЕНТЫ И СВОЙСТВА	10
1.1. Эластомерные композиционные материалы и изделия из них	10
1.2. Ингредиенты и их влияние на структуру и свойства композиционных эластомерных материалов.....	11
1.3. Влияния ускорителей на структуру и свойства эластомерных композиций.....	25
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1. Характеристика исходных материалов.....	37
2.2. Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей.....	37
2.3. Определение структурных параметров сетки вулканизатов.....	37
2.4. Определение степени диспергирования наполнителей в резиновых смесях	39
2.5. Определение технологических свойств резиновых смесей в процессе пластификации.....	41
2.6. Определение пласто-эластических свойств резиновых смесей.....	42
2.7. Определение технических показателей вулканизатов.....	42
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ФУРАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА СТРУКТУРИ И СВОЙСТВА РЕЗИН.....	43
3.1. Влияние наполнителя и вулканизирующего агента на кристаллизацию каучуков общего назначения.....	43
3.2. Использование фурановых олигомеров в качестве пластификатора и стабилизатора в эластомерных композиционных материалах.....	46
3.3. Влияние фурановых олигомеров на структуру вулканизационной сетки наполненных резин на основе СКИ-3.....	49
3.4. Разработка рецептуры на основе полученных результатов	55
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	59
ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА	60
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ.....	62
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	63

ВВЕДЕНИЕ

Без всякого преувеличения можно сказать, что 2014 год станет годом ввода в строй важнейших высокотехнологичных и современных объектов и мощностей в промышленности, роста и совершенствования инвестиционного процесса.

Общий объем капитальных вложений по всем источникам финансирования составит в эквиваленте 14,3 миллиарда долларов с ростом против прошедшего года на 10,1 процента и сохранением доли инвестиций в основной капитал к ВВП на уровне 2013 года - 23 процента.

На производственное строительство будет направлено свыше 73 процентов всех инвестиций, а на приобретение машин и оборудования - порядка 40 процентов капитальных вложений.

Намечено в текущем году освоить свыше 3,9 миллиарда долларов иностранных инвестиций и кредитов с ростом против уровня прошлого года на 29 процентов.

Примечательно, что в общем объеме иностранных инвестиций около 69 процентов - это прямые инвестиции, объем которых в 2014 году возрастет на 22,4 процента.

В текущем году намечено ввести в действие более 150 крупных производственных объектов общей стоимостью строительства 4,4 миллиарда долларов.

Предусматривается завершение таких проектов, как «Расширение производственных мощностей Дехканабадского завода калийных удобрений с 200 тысяч тонн до 600 тысяч тонн», «Организация производства легковых автомобилей модели «Дамас» в Хорезмской области», «Производство 760 тысяч тонн портландцемента или 350 тысяч тонн белого цемента в Джизакской области», «Завершение строительства III нитки газопровода Узбекистан-Китай», «Дообустройство месторождений Шуртан и Алан со строительством дожимной компрессорной станции», и других.

Продолжится строительство Устюртского ГХК на базе месторождения Сургиль, производств синтетического жидкого топлива на базе очищенного метана Шуртанского ГХК.

В химической промышленности - ввод 2-й очереди Кунградского содового завода, а также производства метанола, аммиака и карбамида в ОАО «Навоиазот» и других объектов [1].

Экономика Узбекистана развивается высокими темпами. В республике уделяется большое внимание реформированию производства и экономику в целом. Заседание Кабинета Министров Республики Узбекистан была 18 января состоявшихся посвященном итогам социально-экономического развития страны в 2012 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2013 год. 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.

В выступлении главы государства было отмечено, что несмотря на сохраняющиеся серьезные проблемы в глобальной экономике в истекшем году экономика страны продолжила развиваться устойчивыми высокими темпами, обеспечены стабильный рост уровня жизни населения и дальнейшее упрочение позиций страны на мировых рынках.

Особо подчеркивалось, что эффективность реализуемо в стране стратегии развития и реформирования, накопленный опыт антикризисной борьбы продолжают получать высокие оценки авторитетных международных финансовых и экономических институтов, ведущих научных центров мира.

В частности, в заявлении главы миссии Международного валютного фонда, посетившей нашу страну в ноябре-декабре 2012 года, отмечено, что устойчивая банковская система, низкий уровень государственного долга и осмотрительный подход к внешним заимствованиям оградили страну от отрицательных последствий глобального кризиса, экономика Узбекистана продолжает расти быстрыми темпами, и прогнозируется ее дальнейший активный рост в последующие годы.

По итогам 2012 года валовой внутренний продукт страны вырос на 8,2 процента, объемы производства промышленной продукции - на 7,7 процента, сельского хозяйства - на 7 процентов, строительных работ - на 11,5 процента, розничного товарооборота - на 13,9 процента, услуг - на 14,2 процента. Государственный бюджет исполнен с профицитом в размере 0,4 процента к ВВП. Уровень инфляции не превысил установленный прогнозный показатель.

Важнейшим источником устойчиво высоких темпов роста экономики и диверсификации ее структуры явился растущий объем инвестиций, значительную часть которых составляют инвестиции на модернизацию, техническое и технологическое обновление ведущих отраслей экономики, опережающее развитие транспортной и инженерно-коммуникационной инфраструктуры. В истекшем году в экономику страны привлечено инвестиций в эквиваленте 11,7 миллиарда долларов _ США, или на 14 процентов больше, чем в 2011 году.

При этом более 22 процентов всех инвестиций, или свыше 2,5 миллиарда долларов составили иностранные инвестиции, из которых более 79 процентов - прямые иностранные инвестиции. Существенно возрос объем экспорта - на 11,6 процента, обеспечено значительное положительное сальдо внешнеторгового оборота. В структуре экспорта доля сырьевых готовых товаров превысила 70 процентов.

Реализуемые в стране реформы по формированию устойчивой и

эффективной экономики в настоящее время дают свои положительные результаты. За короткий срок достигнуты значительные успехи в работе по глубокому структурному преобразованию в экономике, обеспечению роста доходов населения, усилению внешней торговли и инвестиционных процессов, реформированию сельскохозяйственной сферы, стабильному развитию сферы малого бизнеса и частного предпринимательства, укреплению деятельности банковско-финансовой системы.

Однако, необходимо отметить, что наряду с позитивным влиянием интеграции и глобализации на мировую экономику, возникают и определенные противоречивые моменты. Так, неравномерное развитие экономик отдельных государств, усиление различия социально-экономического развития различных стран, экологических угроз, существенная разница демографического роста в отдельных государствах препятствуют стабильному развитию мирового хозяйства в качестве единой системы. Еще одна особенность этих процессов - происходящие социально-экономические изменения в одной отдельно взятой стране неизбежно оказывают влияние и на другие государства. Финансовый -экономический кризис, охвативший в настоящее время все мировое сообщество, в этом смысле проявляется в качестве негативного последствия процессов глобализации. В связи с этим, при определении текущих и перспективных мероприятий по социально-экономическому развитию нашей республики, необходимо всесторонне учитывать роль химической промышленности, а именно химии полимеров и эластомерных композиции.

Проблема утилизации отходов в том числе отходов резины в современном обществе остается значительно важной, несмотря на развитие технологии производства новой технологичной и в меру экологически безопасной продукции.

Складирование и утилизация и захоронение отходов экономически неэффективно и экологически небезопасно, так как при длительном хранении они могут выделять в окружающую среду вещества, способные привести к нарушению экологического равновесия.

К тому же, на момент утраты резиновыми изделиями их эксплуатационных свойств и качеств собственно полимерный материал претерпевает весьма незначительные структурные изменения, что порождает возможность и даже необходимость их вторичной переработки.

Наиболее перспективным представляются способы переработки отходов резиновых изделий, связанные с их измельчением, так как химические методы, такие как пиролиз и сжигание приводят к уничтожению полимерной основы материала.

На сегодняшний день крупные отрасли нашей страны такие как автомобилестроение, машиностроение, легкая промышленность, нефтегазовая промышленность, пищевая промышленность и другие нуждаются в различных видах резинотехнических изделий. С этой целью правительство Республике Узбекистан ищет пути расширения деятельности соответствующих предприятий для обеспечения нужд соответствующих отраслей. К этому можно отнести:

1. Постановления Президента Республики Узбекистан от 15.12.2010 г. №ПП-1442 «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011 – 2015 годах»;

2. Постановления Президента Республики Узбекистан от 4.10.2011 г. №ПП-1623 «О Программе первоочередных мер по расширению объемов производства и освоению выпуска новых видов конкурентоспособной продукции»;

3. Постановления Президента Республики Узбекистан от 27.12.2011 г. №ПП-1668 «Об инвестиционной программе Республики Узбекистан на 2012 год »

Для полноценной работы предприятий резиновой промышленности на сегодняшний день первым делом является улучшить сырьевую базу предприятий данной отрасли путем использования местных ресурсов замены привозных..Особую роль в этом аспекте играет поиск новых путей по получению ингредиентов и добавок особенно связующих и каучуков.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, СИМВОЛЫ, ЕДИНИЦ И ТЕРМИНЫ

СКИ-3 – синтетический изопреновый каучук.

СКН-18 – синтетический бутадиен-нитрильный каучук.

СКМС-30РП – бутадиен-стирольный каучук.

Наирит КР-50 – хлоропеновый каучук.

ФАЖК – фосфатированных алкиллоамидов жирных кислот.

ГЛЕЖ – глина естественная жженая.

ЕК – Еленинский каолин.

Γ_p – равновесная адсорбция.

Γ_{\max} – максимальная адсорбция.

Γ – адсорбция.

ϕ – время.

T – температура.

$M_{\text{кр}}$ – крутящий момент.

l – обрабатываемость.

M_b/M_m – платицируемость.

$V_{\text{пл}}$ – скорость пластификации.

$M_{\text{отн}}$ – относительный крутящий момент.

ω – скорость вращения ротора.

K – коэффициент заполнения.

v – скорость сдвига.

n – напряжения сдвига.

η_0 – эффективная вязкость.

E – энергия активации.

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

- ГОСТ 10201-75 – определения жесткости и эластическое восстановление по Дефо;
- ГОСТ 415-75 – определения пластичности;
- ГОСТ 10722-76 – определения вязкости по Муни;
- ГОСТ 262-73 – определения твердости по Шору;
- ГОСТ 270-75 – определения упругопрочностные свойства при растяжении;
- СЭВ 1217-78 – определения остаточной деформации при сжатии в условиях постоянной деформации;
- ГОСТ 261-74 – определения при постоянной деформации;
- ГОСТ 2048-75 – определения теплообразование, остаточную деформацию и усталостную выносливость при многократном сжатии;
- ГОСТ 6950-73 – определения эластичности по отскоку;
- ГОСТ 9982-76 – определения релаксации напряжения при сжатии;
- ГОСТ 408-78 – определения морозостойкости при растяжении;
- ГОСТ 412-76 – определения кольцевого модуля;
- ГОСТ 252-75 – определения относительного гистерезиса и полезной упругости при растяжении;

ГЛАВА I. ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ИНГРЕДИЕНТЫ И СВОЙСТВА

(Литературный обзор)

1.1. Эластомерные композиционные материалы и изделия из них

Понятие “Композиционные эластомерные материалы” объединяет большую группу композиционных материалов, способных легко деформироваться под действием небольших нагрузок и восстанавливать свою форму после весьма значительных деформаций [1-6]. При растяжении стали лучшие ее сорта сохраняют свои упругие свойства при деформациях, обычно не превышающих 1% [5]. Эластомерная композиция же способна, не разрушаясь, без заметных остаточных деформации выдерживать многократные растяжения на 500-1000% [5-8]. Благодаря этим свойствам эластомерные композиции получили название высокоэластичные [7,8]. При растяжении стального бруска в два раза потребовалось бы усилие около 10^5 МПа, а для растяжения композиции на основе различных каучуков от 5 до 10,0 МПа. Широкое их применение определяется, кроме того, и рядом других ее специфических особенностей.

Среди многочисленных изделий на основе композиционных эластомерных материалов наибольший объем приходится на транспортные ленты, приводные ремни, рукава, сложные детали машин из резины или резины с металлами и текстильными материалами, прорезиненные технические ткани и изделия из них, тормозные колодки и др. [6-9].

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. [7-10]. Это, всё ставит перед научными сотруд-

ника и весьма сложные и интересные задачи по созданию композиционных эластомерных материалов с нужным комплексом свойств.

Для получения композиционных эластомерных материалов применяют высокомолекулярные полимеры с низкой температурой перехода из стеклообразного или твердого кристаллического состояния в высокоэластическое – эластомеры [8-13].

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 [7,8,14].

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 [7-18].

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.

1.2. Ингредиенты и их влияние на структуру и свойства композиционных эластомерных материалов

Для придания композиционным эластомерным материалам требуемых свойств каучуки смешивают с органическими или неорганическими, сыпучими или жидкими веществами и подвергают затем вулканизации [1-3]. Большинство ингредиентов изменяют свойства не только вулканизатов,

но и резиновых смесей и влияют, таким образом, на их поведение в производственных процессах [5-6].

Вулканизирующие вещества представляют собой химически активные соединения, принимающие участие в образовании пространственной структуры вулканизатов [2-4]. В процессе образования пространственной структуры с увеличением степени поперечного сшивания происходит уменьшение среднечисловых отрезков цепей полимера и соответственно увеличение количество поперечных связей в единице объема вулканизата.

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 поперечных связей или обратно пропорционально средней молекулярной массе отрезков цепи между узлами пространственной сетки вулканизата [7].

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 плотности 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 [7-10]. 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 проч-

ности 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 [11-12].

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 [2,7,11].

Некоторые ускорители одновременно являются вулканизирующими веществами [13]. 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 [7,11,13]. Например, дибензтиазолилдисульфид, являясь ускорителем вулканизации натурального и бутадиен-стирольных каучуков, служит замедлителем подвулканизации и пластификатором для наирита.

Применение [7] органических ускорителей внесло самые существенные изменения в процесс вулканизации каучука. Они значительно улучшают технические свойства вулканизатов, повышают сопротивляемость резиновых изделий старению, создают возможность получения од-

народных массивных изделий, сокращают продолжительность вулканизации, в результате чего в несколько раз уменьшается число оборудований и расход энергии, увеличивается производительность труда.

Многие ускорители [3,7,9] 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. [14,7].

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 [7-13]. Получаемые вулканизаты характеризуются более высокими физико-механическими показателями: прочностью, сопротивлением раздиру и динамической выносливостью, скорость же присоединения серы возрастает незначительно [12-13]. Установлено, что в присутствии активаторов увеличивается концентрация поперечных связей при одном и том же количестве связанной серы [7-11]. Это свидетельствует об увеличении доли межмолекулярных и уменьшении доли внутри молекулярных связей.

Одним из важнейших методов модификации эластомеров является пластификация [14]. Пластификаторы вводят в эластомеры с целью повышения их эластичности или пластичности при переработке и эксплуатации. При пластификации каучуков изменяются температуры стеклования, опре-

деляющие переработку смесей, а также эластические и другие свойства вулканизатов [15-16].

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 [17-20].

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 [20] увеличивать их динамическую выносливость, сопротивление различным видам старения, стойкость к набуханию в воде, негорючесть и др., в то же [21] время при введении пластификаторов, практически во всех случаях, снижаются прочностные свойства, напряжения при удлинении и твердость резины.

Основным назначением наполнителей является изменение свойств полимерной композиции и качественных показателей в нужном направлении. Достижение этой цели, прежде всего, связано с характером совмещения полимерной части и наполнителя, а также с характером их взаимодействия.

Установлено [22-23], 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 [24]. Тип наполнителя и содержание его в композиционных полимерных материалах выбирают с учетом общего влияния наполнителя на физические свойства полимера [25].

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

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

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

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. Взаимо-

действие между частицами или первичными агрегатами больше у дисперсных саж [26], 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.

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 [27].

Дисперсность наполнителя в значительной мере сказывается на конечных свойствах композиционного материала. 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.

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 разветвленноцепочечную форму. Роль первичной структуры наполнителя в резиновых смесях определяет та её часть, которая не разрушается при обработке (перемешивании, уплотнении, грануляции, а также при транспортировке) и при введении в резиновую смесь. Эта часть первичной структуры сажи оказывает влияние на технологические свойства невулканизованных смесей и на такие показатели вулканизатов как модуль, твердость, эластичность. Влияние первичной структуры наполнителя на смешение и технологические свойства смесей противоположно влиянию дисперсности. Высоко дисперсные сажи затрудняют смешение и ухудшают технологичность смешения [16-24].

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 вто-

ричные агрегаты или вторичную структуру наполнителя. Вторичные агрегаты легко разрушаются и возникают вновь при дальнейшей обработке наполнителя и изготовлении резиновых смесей [23].

В зависимости от типа наполнителя и состояния её поверхности прочность вторичной структуры может быть различной и обусловлена связями от слабых Ван-дер-ваальсовых до сравнительно прочных водородных. Прочность вторичной структуры, как правило, тем больше, чем выше дисперсность сажи, чем больше шероховатость 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 наполнители состоят из агрегированных частиц, которые частично разрушаются до первичных структур при смешении с полимером. Поскольку изменение степени агрегации трудно учесть, то исследователи 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.

Из данных работ [28] по исследованию температуры стеклования полимерных композиций наполненных минеральным и наполнителями, сле-

дует 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 [29] достаточно подробно изучены общие вопросы усиления, тип наполнителей, взаимодействие в системе каучук-наполнитель, влияние на эффект усиления количества и структурных характеристик наполнителей: размера площади поверхности формы и структуры частиц, активности и шероховатости поверхности, влияние наполнителей на тип и плотность, образующихся при вулканизации поперечных связей, механизм усиления.

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

В работе 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 по-

ликремневых 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 [18-30].

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 химически 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 ме-

тодами 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.

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 техуглерода и ослабляют взаимодействие с каучуком. Однако, для теплостойких каучуков, особенно работающих в агрессивных средах, необходимо, наоборот, увеличение межфазного взаимодействия, т.к. граница раздела с техуглеродом часто является слабым местом при проникновении агрессивной среды в объем изделия [15-29].

Одним из способов объемной модификации резин является создание в эластомерном материале анизотропной структуры за счет применения волокнистых наполнителей или ориентирования смеси при вулканизации. В ориентированных резинах износостойкость и динамическая выносливость выше, чем у обычных. 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 [14-32].

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 светостойкости резинотехнических деталей и снижения газопроницаемости могут быть применены непрозрачные покрытия, наносимые вакуумным напыле-

нием металлов в плазме тлеющего разряда. Предварительная обработка РТИ в плазме очищает их поверхность и увеличивает адгезию к напыляемому металлу [18-22].

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. Под влиянием влаги, воздуха, температуры, следов ПАВ происходит перераспределение низкомолекулярных компонентов на поверхности и в объеме, для объяснения которого необходимо привлечение коллоидно-химических представлений. К сожалению, еще очень мало известно о диффузии растворимых и нерастворимых в каучуке компонентов резин при хранении и эксплуатации.

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.

К ним относятся: обработка различными органическими соединениями, галогенирование, обработка окислительными системами, радиаци-

онно-химическая и прививочная модификации, обработка в плазме газового разряда и др. Важность проблемы химической модификации поверхности резин подчеркивается тем, что правильная подготовка поверхности обычно устраняет влияние рецептурных факторов и позволяет пойти по пути универсализации клеев, обеспечивая высокопрочное крепление.

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

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 резин, 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.

1.3. Влияния ускорителей на структуру и свойства эластомерных композиций

При изучении органических ускорителей большое место занимает вопрос выяснения природы и количества ускорителей на процесс структурирования, а также межфазные процессы, протекающие на границе каучук – вулканизирующие системы, имеющие важное значение при формировании композиционных эластомерных материалов. В соответствии с этим, в данном разделе рассмотрены отечественные и зарубежные литературные материалы, посвященные влиянию ускорителей на структурообразование и свойства эластомерных композиций.

Изложен подход к рассмотрению ускоренной серной вулканизации как многостадийного микрогетерогенного коллоидно-химического процесса. Особое внимание обращено на роль в этих процессах поверхностно-активных компонентов вулканизирующей группы (жирных кислот) и окислов металлов. Рассмотрены кинетические и топахимические аспекты реакций вулканизации серой и ускорителями.

Предложена общая схема серной вулканизации. Отмечено влияние коллоидно-химических закономерностей вулканизации на прочностные, релаксационные и другие свойства серных вулканизатов.

На основании результатов исследований установлено в N – замещенных моно- и бис (2 - бензтиазолилсульфен)амидов, тип заместителя у азота аминогруппы незначительно влияет на электронную структуру бензтиазольного ядра. Основность рК сульфенамидов и значения константы скорости реакции их с меркаптобензтиазолом хорошо коррелируют с зарядами электронов на атоме азота NH – группы.

Высказано предположение, что процесс вулканизации лимитируется расщеплением связи S-N ускорителя [30].

Вулканизаты на основе диеновых каучуков с бис-(тетраэтилдиамидофосфорил)дисульфидом характеризуются преимущественным сшиванием высокомолекулярных фракций полимера, меньшей деструкцией молекулярных цепей, большей концентрацией активных цепей, более высокой

прочностью и усталостной выносливостью, чем резины тиурамом Е. При использовании бис (тетраэтилдиамидофосфорил)дисульфида в качестве вторичных ускорителей эффективно применение альтакса и триазиндисульфида в качестве активаторов – оксидов кальция и магния. Резины с этими системами характеризуются минимальной дисперсией скорости вулканизации, узким распределением разрушающих напряжений, сочетанием высокой усталостной выносливости и высокой стойкости к накоплению остаточных деформаций при сжатии.

Исследована кинетика и структурные параметры серной вулканизации натурального каучука в присутствии различных дозировок N – нитрозодифениламина. Выдвинуто предположение о формировании при вулканизации двух типов полисульфидных поперечных связей, подобных связям, образующимся при ускоренной (диалкенильные) и неускоренной (алкенилалкильные) серной вулканизации. Под действием N – нитрозодифениламина дезактивируются радикальные центры в НК и происходит формирование структур, характерных для ускоренной серной вулканизации. При этом вулканизация приобретает более выраженный характер, а комплекс свойств вулканизаторов улучшается.

Проведено исследование структурных изменений вулканизационной сетки цис-полиизопрена, с применением N – трет-бутил-2-бензтиазолсульфенимида (ТВВИ) по сравнению с N – трет-бутил-2-бензтиазолсульфенамидом (ТВБС). Кинетика расхода серы и ускорителей вулканизации, образования не вошедших в вулканизационную сетку промежуточных вулканизирующих комплексов, изучена с применением ЖХ. Установлено преимущество и специфика механизма вулканизации при применении ТВВИ в качестве ускорителей вулканизации.

Установлено, что вулканизирующая система, включающая N – оксидиэтиленкарбамид – N – оксидиэтиленсульфенамид (ОТОС) и N – оксидиэтилен 2-бензтиазолсульфенамид (ОБТС) в соотношении 2:1, способствует образованию поперечных связей с НК при перевулканизации. Пока-

зано, что в случае дитиморфолина (ДТДМ) вулканизат в оптимуме, вулканизации содержит, в основном, дисульфидные поперечные связи. При перевулканизации общее число связей уменьшается и около половины дисульфидных связей превращается в моносульфидные. При использовании системы ОТОС/ОБТС в оптимуме и моносульфидные связи в соотношении 2:1 при перевулканизации общее количество связей изменяется до 1:2. Благодаря образованию новых поперечных связей при перевулканизации при использовании системы ОТОС/ОБТС, становится возможным проводить вулканизацию при более высокой температуре без ухудшения свойств. Образцы с ОТОС/ОБТС, вулканизованные при 150⁰С, имеет те же свойства, что и образцы с ДТДМ, вулканизованные при 137⁰С. кроме того, применение системы ОТОС/ОБТС улучшает свойства вулканизатов благодаря тому, что образцы имеют меньшие модули, улучшается их сопротивление раздиру и усталостная прочность [28-32].

На основании результатов исследований показано, что четвертичные аммониевые соединения сокращают прочность серной вулканизации диеновых эластомеров, повышают эффективность их сшивания и улучшают прочностные свойства резин, что связано, видимо, с совместимостью триэтилалкиламмоний бромидов с матрицей эластомера и с изменениями структуры формирующейся вулканизационной сетки. Однако, наряду с этим, уменьшается и время до начала вулканизации, что может привести к подвулканизации резиновых смесей и сокращению сроков их хранения. Устранить этот недостаток можно путем корректировки содержания вулканизирующих агентов в рецептуре резиновых смесей. С точки зрения влияния на вулканизацию диеновых эластомеров (СКИ-3 и СКМ-26) и на прочностные свойства резин на их основе, оптимальными являются триэтилалкиламмонийбромиды с алкильными радикалами C₁₁-C₁₆, причем наибольший эффект достигается в резиновых на основе более полярного СКН-26.

В работе [31] было показано, что дополнительное введение бензтиазола или дитиокарбамилсульфенамида в вулканизаты СКС, НК и комбина-

ции СКС с СКД, приводит к повышению густоты вулканизационной сетки при повторной вулканизации. Отмечено также наличие типичного индукционного периода при повторном сшивании. Концентрация новых поперечных связей, регистрируемая с помощью реометра, растет с повышением дозировки дополнительных ускорителей вулканизации. При постоянной концентрации добавленного ускорителя вулканизации число вновь образуемых сшивок растет с увеличением степени сульфидности сшивок первой вулканизации.

Исследованы реакции, протекающие при вулканизации простых тиурамсодержащих смесей на основе НК, с помощью ВЭЖХ ГХ с использованием УФ-, ИК- и масс спектроскопии. В качестве ускорителей применяют (мас.ч.) N, N, - ди(метилфенилтиурамдисульфид – 5, тетраметилтиурамдисульфид-3, 3 и тетраметилтиураммоносульфид (ТММ) – 2,9, серы – 0;0,5;3.

В качестве продуктов реакций идентифицировано и количественно определены дитиокарбаматы, амины, CS_2 и аминов меньше зависит от этих факторов, но повышается с увеличением длительности вулканизации, предположительно благодаря разложению дитиокарбаматов.

Исследовано влияние различных дозировок (до 0,4 мас.ч.) ускорителей вулканизации (диэтилтиомочевина, сульфенамиды, карбоматы, каптакс), входящих в состав полуэффективных, на структурные, вулканизационные характеристики резиновых смесей и физико-механические свойства резин на основе НК. Установлена взаимосвязь между химическим строением и эффективностью ускорителей вулканизации в полуэффективных системах. По указанию авторов при выборе подобных систем необходимо обеспечить удовлетворительную стойкость смесей к подвулканизации, высокую скорость вулканизации степень сшивания резин.

Многочисленность серных вулканизирующих систем обусловлена разнообразием представлений о механизме протекающих реакций. Определенное значение для его понимания имеют работы по изучению реакции

вулканизирующих групп, в том числе ускорителя с низкомолекулярными олефинами, как моделями макромолекул каучука.

Представленная модель позволила понять строение связей в вулканизатах, химически модифицированных участков макромолекул, летучих продуктов, поскольку структуру вулканизатов характеризует не только количество связей между макромолекулами, но и их типы, наличие циклических сульфидов в качестве модифицированных участков.

Благодаря успехам, достигнутым в области термоокислительной стойкости поперечных связей, были сформированы принципы создания ускорителей: обычных, полуэффективных и эффективных. Широкие возможности регулирования кинетики серной вулканизации и структуры вулканизатов появились при анализе совулканизатов каучуков близкой и различной химической природы, в частности, при определении степени сшивания фаз подобных систем.

Проведена количественная оценка степени деструкции молекулярных цепей каучука и распада серных связей при вулканизации СКИ-3 и СКД в интервале температур 143-173⁰С.

Показано, что степень деструкции молекулярных цепей полимера и распада серных поперечных связей в период реверсии вулканизации, зависит от типа каучука, концентрация серы, ускорителя и температуры вулканизации [24-31].

Исследована кинетика структурирования и деструкции СКИ-3 в процессе вулканизации при 143 и 183⁰С с различными вулканизирующими системами.

Показано, что снижение степени поперечного сшивания вулканизатов при повышении температуры вулканизации от 143-183⁰С обусловлено распадом поперечных связей.

Повышение температуры вулканизации СКИ-3 приводит к уменьшению содержания полисульфидных связей и степени их сульфидности в вулканизатах с элементарной серой. Количество внутримолекулярнопри-

соединенной серы в вулканизатах увеличивается с большей степени, чем выше соотношение концентрации введенной серы и ускорителя .

Наличие в вулканизатах СКИ-3 до 60-80% моносulfидных или углерод-углеродных связей обеспечивает достаточно высокую стабильность сетки при температуре вулканизации 183⁰С и сохранение уровня механических свойств вулканизатов при повышении температуры вулканизации .

При вулканизации композиции на основе изопренового каучука полисульфидные поперечные связи образуются, если отношение содержания серы и ускорителя больше двух, а моносulfидные связи, когда это отношение меньше одной трети. В присутствии эффективных вулканизирующих систем около 80% поперечных связей являются моносulfидными, а в присутствии обычных систем их доля не превышает 10%, причем на одну поперечную связь приходится от 10 до 20 атомов серы. Однако значительная часть связанной серы в вулканизатах находится в виде пяти- и шестичленных циклических сульфидов и дисульфидов. Высказанное кристаллизации вулканизатов при хранении, но не при растяжении . В вулканизатах с обычными системами количество модифицированных участков цепей в виде сопряженных связей является наибольшим и близким к числу поперечных связей, а в вулканизатах с эффективными системами оно, приблизительно, в 10 раз меньше. Как известно, вулканизаты с эффективными системами менее прочны при статических испытаниях и менее стойки к усталостным воздействием .

На основе анализа литературных данных следует отметить, что формирование сетчатой структуры при серной ускорительной вулканизации включает следующие основные стадии:

-реакции серы, ускорителя и активатора с образованием сульфидирующего комплекса или, так называемых, мономерных полисульфидов, являющихся действительным сшиванием агентом. На этой стадии инициируются реакции, переводящие затем процесс в стадию автокатализа;

-реакции сульфидирующего комплекса с каучуком и образование на его макромолекулах реакционноспособных боковых подвесков полисульфидного типа или, так называемых, полимерных полисульфидов;

-реакции подвесков друг с другом (реакция полисульфидов каучука) или с активными центрами макромолекул, приводящие к образованию поперечных связей. Выявлено, что на ход всех этих реакции большое влияние оказывает присутствие в составе вулканизирующих групп ускорителей, активаторов-оксидов и солей металлов, поверхностно-активных веществ. Активация реакций вулканизации на поверхности оксидов металлов или в мицеллах ПАВ сопровождается адсорбцией и хемосорбцией .

Установлено, что в указанных реакциях могут вовлекаться двойные связи макромолекул каучука. Жирные кислоты и другие ПАВ могут играть роль катализаторов межфазных реакций.

Стабильность полисульфида, образующегося при реакции сульфенамидных ускорителей с серой, определяет возможность его последующего взаимодействия с каучуком: при возникновении стойкого полисульфида эта реакция тормозится. Показано, что эффективность торможения растет с увеличением содержания ускорителя. Скорость же образования полисульфида, его устойчивость и реакционная способность влияют на продолжительность индукционного периода и последующую скорость реакции сшивания. Эти присущие им свойства полисульфида существенно зависят от основности и пространственного строения аминного заместителя в молекуле сульфенамида. Замедление скорости сшивания в присутствии ингибитора вулканизации связано с его реакцией с полисульфидами, приводящей к уменьшению их сульфидности. При варьировании содержание ингибитора и ускорителя в составе вулканизирующей группы первый, в основном, влияет на время до начала подвулканизации, а второй – на скорость реакции в главном периоде. Степень сшивания можно поддерживать постоянной при условии $/УСК/ /S/ = const$, где $/S/$ - концентрация серы в составе вулканизирующей группы .

Наилучшие вулканизационные характеристики: термостабильности и усталостных свойств вулканизатов можно достичь, используя двойные системы ускорителей. Обычно при этом увеличивается скорость вулканизации и усиливается склонность к подвулканизации, но появляется больше возможностей для оптимизации таких важных параметров вулканизации как время под вулканизации, так и оптимальное время вулканизации. Некоторые ускорители производные триазинов, фосфатов, имидов – при применении их в двойных системах выполняют еще и функции замедлителей подвулканизации и противостарителей, что обеспечивает синергизм скорости вулканизации, степени сшивания, сопротивление реверсии и подвулканизации (длительного индукционного периода).

Существенное значение для понимания зависимости свойств вулканизатов от структуры сетки имеет проблема гетерогенности реакций в системе и связанной с ней неоднородности распределения узлов сетки в вулканизате. Сюда относятся оценка распределения цепей сетки по их длинам, неравномерность концентрации узлов в объеме вулканизата. Так, в эластомерной матрице из больших отрезков цепей между узлами образуется сетка непрерывной структуры из малых отрезков цепей между узлами, благодаря чему повышается напряжение при удлинении и прочностные свойства модельных сетчатых структур [24-31].

Рассмотрена также модификация эластомеров полиаминами в качестве ускорителей, которая приводит к формированию сложной системы гетерогенность которой зависит от температуры и содержания олигомерного компонента. При очень малых добавках олигомерного полиамина наблюдается его селективное распределение в каучуковой матрице, приводящее к возрастанию микрогетерогенности последней. Увеличение содержания модификатора сопровождается фазовым разделением его включений и модифицированной каучуковой матрицы. Обнаруженные эффекты в конечном счете приводят к увеличению скорости вулканизации и изменению физико-механических свойств резин.

Изменение структуры эластомерной матрицы под влиянием алифатических полиаминов сопровождается химическим взаимодействием компонентов между собой.

Таким образом, вышеприведенные некоторые проблемы серной вулканизации каучуков позволяют оценить их развития представлений о структуре и свойствах сетчатых систем в эластомерах и определить наиболее перспективные направления:

- Сформулированы количественные зависимости между параметрами сеток (числом поперечных связей, их химическим строением) и характеристиками вулканизатов (модулем, прочностью, динамическими и усталостными свойствами, сопротивлением истиранию, термическому и термоокислительному старению и др.);
- Установлена связь типов сетчатых структур с природой вулканизирующих систем, каучуков и др. ингредиентов резиновой смеси, температурой вулканизации и т.д.;
- Проанализирован процесс вулканизации по его главным этапам (индукционный и главный периоды, плато, реверсия) и определена взаимосвязь длительности этих этапов и их существования с природой вулканизирующих групп;
- Сформулированы и частично реализованы пути создания новых вулканизирующих агентов, ускорителей, активаторов, замедлителей и ингибиторов вулканизации;
- Созданы аналитические методы для характеристики вулканизации и структуры вулканизатов.

На основании анализа рассмотренных литературных материалов по изучению влияния ускорителей на процесс структурообразования эластомеров следует отметить огромный успех, достигнутый в области формирования сетчатой структуры композиционных эластомерных материалов в зависимости от типа и природы ускорителей. Несмотря на большие достижения в указанной области, проблема создания эффективных универсаль-

ных ингредиентов остается все еще актуальной задачей. Особый интерес в этом аспекте представляет разработка новых олигомеров для модификации процесс структурирования эластомеров при одновременном улучшении комплекса эксплуатационных свойств композиционных эластомерных материалов, чему, и посвящена данная магистерская работа [34].

ГЛАВА II. ОБЪКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. 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.

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

2.2. Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей

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

Частота колебания ротора – 1,70 цикл/с

Уголь поворота ротора – 0,051 рад.

Температура камеры – 155⁰С

2.3. Определение структурных параметров сетки вулканизатов

Структурные характеристики вулканизатов исследовали методом набухания, экстрагированием на аппарате Сокслета. Из резиновой пластины вырезают 4 образца и взвешивают первоначальную массу m_0 . затем образцы, завнутые 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 взве-

шивают m_a . Затем аналогичным образом проводят экстрагирование образцов бензолом в течение 16 часов. По окончании экстрагирования образцы извлекают, помещают в бокс с 50 см^3 бензола и оставляют в темноте 2 часа. После этого образцы по одному извлекают пинцетом из бьюкса, осторожно промокают и помещают в заранее взвешенный бьюкс. Бьюксы с образцами взвешивают и находят массу набухшего образца m_n . Бьюксы с образцами оставляют в вытяжном шкафу на 8-10 часов, затем сушат при 60°C в течение 2 часов и взвешивают через 30 минут m_b .

Количество ацетонового экстракта A_3 в % находят по формуле:

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

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 .

Навеску измельченной резины (30-60 мг) переносят в бензольную 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 объе-

ма примерно 10 мл, охлаждают, добавляют 1 мл 0,2 Н раствора HCl, 15 мл спирта, две капли индикатора 0,2 %-ного раствора нитрохромазо и титруют 0,02 н Ba (NO₃)₂ до перехода фиолетовой окраски раствора в исчезающую голубую. После упаривания раствора до 10 мл определение заканчивают описанным выше способом.

Содержание серы в процентах вычисляют по формуле:

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

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

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

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 Ba (NO₃)₂ [25-26].

2.4. Определение степени диспергирования наполнителей в резиновых смесях

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

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

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

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

В таблице приведены пять категорий размеров агломератов и семь классов оценки степени диспергирования технического углерода. Ширина полосы каждой последующей категории размеров агломератов в 3 больше предыдущей категории: ширина полосы каждого последующего класса оценки степени диспергирования в 3 раз больше предыдущего. Параметры категорий размеров агломератов и классов оценки степени диспергирования приведены в табл. 2.4.1 – 2.4.2.

Таблица 2.4.1. 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 2.4.2. 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

2.5. Определение технологических свойств резиновых смесей в процессе пластификации

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

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

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

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

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

$$л = 2 (M_{\delta} - M_{\mu}) / M_{\delta} - M_{\mu}$$

Пластифицируемость – отношение значения наибольшего момента к наименьшему.

$$M_{\delta} / M_{\mu}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Воспроизводимость полученных данных проверялась по результатам не менее 3-х экспериментов, проведенных в одних и тех же условиях [27].

2.6. Определение пласто-эластических свойств резиновых смесей.

Пласто-эластические характеристики исследованных каучуков СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15, СКН-40 и смесей на их основе определяли в соответствии с ГОСТами: жесткость (ЖД) и эластическое восстановление (ЭД) – по ГОСТ 10201-75; пластичность (Р) – по ГОСТ 415-75; вязкость по Муни определяли на стандартном вискозиметре Муни фирмы «Монсанто» при 100-110⁰С.

2.7. 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.

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 [25-27].

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ФУРОНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА СТРУКТУРИ И СВОЙСТВА РЕЗИН

3.1. Влияние наполнителя и вулканизирующего агента на кристаллизацию каучуков общего назначения

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 [18-34].

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

цинка и стеариновой кислоты, а также 3 масс. ч. тетраметилтиурамдисульфида и 2 масс. ч. серы и 1 масс. ч. сульфенамида. Образцы приготавливали смешением на вальцах с последующей вулканизацией при 143°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 наполнитель оказывает 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 углерод каучукового геля в образцах.

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

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

Таким образом, в присутствии МБ одновременно протекает несколько процессов: миграция вулканизирующих агентов к твердой поверхности и соответственно уменьшение их содержания в каучуковой матрице, удаленной от твердой поверхности (при этом следует учитывать различную скорость миграции каждого ингредиента); возрастание количества связанного каучука [35]. 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.

3.2. Использование фурановых олигомеров в качестве пластификатора и стабилизатора в эластомерных композиционных материалах

В данной работе приводятся результаты исследований по изучению влияния фурановых олигомеров на технологические и технические свойства резин полученных в производственных условиях при низких и высоких скоростях сдвига. Технологические свойства эластомерных композиций, содержащих фурановых олигомеров, лучше серийно применяемых пластификаторов – дибутилфталата и дибутилсебагината. Например, снижение пластичности за 72 часов выдерживания соответствует 0,63-0,43; 0,61-0,38 и 0,62-0,39 усл.ед. против 0,58-0,35 у стандартной модульной смеси. Особенно наглядно это подтверждают изменения эластического восстановления и жесткости по Дефо в случае использования фурановых олигомеров [22-33].

Физико-механические свойства вулканизатов на основе полярных эластомеров (СКН-18 и наирита КР-50) в присутствии как активного, так и неактивного органического и неорганического наполнителей отмечено повышение прочности и твердости композиции по сравнению с дибутилфталатом, а на основе неполярных каучуков (СКМС-30 АРКМ-15, СКИ-3) прочностные показатели повышаются в случае использования минеральных наполнителей. Повышение прочностных характеристик резин с фурановым олигомером в присутствии неактивных наполнителей дает основание полагать, что при этом создаются условия для возникновения большого поверхностного контакта между эластомер + фурановый олигомер + наполнитель.

Фурановые олигомеры в силу особенностей своего химического строения могут сорбироваться на поверхности техуглерода и изменять его взаимодействие с эластомером. Поэтому метод электропроводности весьма полезен при исследовании механизма действия фурановых олигомеров в наполненных техуглеродом, резинах.

Электрические свойства композиции характеризовали по их удельному объемному электросопротивлению ρ_v . Тип пластификаторов существенно влияет на кинетику изменения ρ_v композиции в процессе вулканизации. Снижение ρ_v резины наполненных техуглеродом обусловлено частичной агломерацией частиц техуглерода в среде полимера в начальный период вулканизации, пока не сформируется достаточно густая вулканизационная сетка.

Исследование показало, что наличие в композиции устойчивых связей эластомера с техуглеродом препятствует агломерации частиц техуглерода в процессе вулканизации. Это позволяет интерпретировать полученные данные как повышение уровня межфазного взаимодействия в системе эластомер-техуглерод в присутствии фуранового олигомера и дибутилфталата.

Подавление в присутствии фуранового олигомера и дибутилфталата явления агломерации частиц техуглерода в процессе вулканизации должно привести к уменьшению доли прямых контактов частиц, образующих так называемую переходную, неустойчивую долю в дисперсной структуре материала. Эти контакты разрушаются при амплитудах деформации эластомерной композиции около 50%. Для подтверждения этого предположения оценивалось относительное изменение удельного объемного электросопротивления модульных ($f_{300}=7,4\pm 04$ МПа) вулканизатов.

Так, если в случае непластифицированного вулканизата и вулканизата, содержащего дибутилфталата отмечены три зоны специфического изменения $\lg \rho_v$, то в случае фуранового олигомера отмечено монотонное снижение его деформируемого вулканизата.

Первая зона – увеличение $\lg \rho_v$ при малых деформациях – характеризует интенсивность разрушения прямых контактов частиц техуглерода. Отсутствие этой зоны в случае фуранового олигомера свидетельствует о полной изоляции частиц техуглерода полимером. Вторая зона – снижение $\lg \rho_v$ при средних деформациях отражает процесс ориентации элементов структуры техуглерода, включающих связанный каучук, в которых и реализуется механизм диссипации перенапряжений в деформированном эластомере. Третья зона – резкое увеличение исследуемого показателя при деформациях 300% - отражает процесс образования вакуолей в деформированном материале и отсутствует в случае использования фуранового олигомера. Соотношение интенсивностей изменения $\lg \rho_v$ вулканизатов во второй и первой зонах может количественно характеризовать работоспособность дисперсной структуры техуглерода. Фурановые олигомеры повышают работоспособность дисперсной структуры техуглерода в вулканизатах вследствие повышения уровня межфазного взаимодействия. Этим и объясняются обнаруженные ранее эффекты введения фурановых олигомеров в эластомерные композиции повышение прочностных свойств до и после старения, улучшение пластичности и снижение теплообразования.

С целью разработки конкретных рецептур изучено влияние фурановых олигомеров на эксплуатационные свойства промышленных резиновых смесей. Полученные данные позволяют выявить специфику действия фурановых олигомеров в производственных рецептах и определить возможные области их применения. Для расширенного исследования были подобраны производственные рецептуры различного назначения, обладающие повышенной стойкостью к различным топливам, химическим агрессивным средам, морозо- и теплостойкостью; длительной работоспособностью и др.

Исследования показали что, производственные смеси, содержащие фурановые олигомеры по пласто-эластическим и вулканизационным свойствам не уступают резиновым смесям, содержащим дибутилфталат и дибу-

тилсебацинат. Эксплуатационные свойства некоторых резиновых смесей, содержащих фурановые олигомеры, заметно повышают соответствующие показатели вулканизатов содержащих дибутилфталат. Это полностью согласуется с результатами исследований модельных резин [23-35].

На основании проведенных исследований разработана рецептура эластомерных композиций, и технологический режим его изготовления и вулканизации, пригодных для производства резино-технических изделий.

Исследования показали, что фурановые олигомеры, являясь продуктом полифункционального действия, проявляют свойства пластификатора, противостарителя и модификатора в эластомерных композициях. Установлено, что фурановые олигомеры активизирует процесс, как серной, так и тиурамной вулканизации. При этом определена природа усиления фурановых олигомеров наполненных эластомерных композиций. Показано, что фурановые олигомеры повышая уровень межфазного взаимодействия, увеличивает работоспособность дисперсных структур техуглерода в эластомерных композициях.

Модификация поверхности частиц минеральных наполнителей приводит к увеличению его усиливающего эффекта в 1,2-1,8 раза. Полученные результаты позволяют предположить, что благодаря своей функционализированной поверхности частиц, модифицированных минеральных наполнителей фурановыми олигомерами не экранируя активные частицы поверхности каучука, выполняет функции твердой смазки в эластомерной системе. При этом улучшается диспергирование в смеси, что способствует образованию более ответственной структуры к техническим показателям композитов.

3.3. Влияние фурановых олигомеров на структуру вулканизационной сетки наполненных резин на основе СКИ-3

Современный этап развития химии и технологии композиционных эластомерных материалов во многом определяется поиском путей создания изделий с улучшенными техническими свойствами. К настоящему

времени уже реализуется ряд мероприятий, направленных на решение этой общей проблемы, среди которых большое место принадлежит введению в состав композиции структурно-химических модифицированных наполнителей. Благодаря успехам в этой области, создан ряд композиционных материалов, обладающих высокими показателями физико-механических и эксплуатационных свойств. Несмотря на многочисленность проведенных исследований в области структурно-химической модификации ингредиентов, успехи в этой области далеко не исчерпаны. Остается весьма актуальным улучшение свойств эластомеров с применением модифицированных наполнителей.

Изучение структуры наполненных резин позволило установить, что плотность вулканизационной сетки и содержание моно- и дисульфидных связей в серных наполненных вулканизатах, полученных в присутствии различных ускорителей бензотиазольного типа, ниже, чем в ненаполненных вулканизатах аналогичного состава. Для объяснения этого факта было выдвинуто предположение о том, что часть вулканизирующих агентов сорбируется на активной поверхности технического углерода и не участвует в сшивании каучуковой матрицы [21-32].

Представляло интерес исследовать влияние некоторых веществ, изменяющих адсорбционную активность поверхности технического углерода, на структурные параметры вулканизационной сетки наполненных резин на основе СКИ-3. В качестве таких добавок были апробированы фурановые олигомеры (ФО) и дибутилсебатценат (ДБС) обладающий пластифицирующими свойствами. Выбор фурановых олигомеров объясняется тем, что в его составе имеются гидроксильные и карбонильные группы, способные к химическому взаимодействию с функциональными кислородсодержащими группами на поверхности технического углерода. ДБС в состав, которого входят различные органические кислоты, также может взаимодействовать с активными центрами на поверхности наполнителя.

Были исследованы ненаполненные и наполненные 50 масс.ч. технического углерода марки П-245 вулканизаты, полученные с применением серы и сульфенамида Ц при их соотношении равном 2,5 масс.ч.. Дозировки серы и ускорителя изменяли в диапазоне 0,5 - 3,0 масс.ч. и 0,2 - 1,2 масс.ч. соответственно, ФО вводили в количестве 7,0 масс, ч., ДБС - 7,0 масс.ч. Образцы получали при 153°C и оптимальной продолжительности вулканизации. Методом золь-гель анализа определяли густоту вулканизационной сетки ненаполнённых резин. Число связей различной сульфидности рассчитывали из величины равновесного набухания после обработки вулканизатов тиоламинными реагентами. Зависимость (Q) наполненных в отличие от ненаполненных резин и от содержания в них золь-фракции существенно изменяется при введении ФО и ДБС (рис. 3.3.1.).

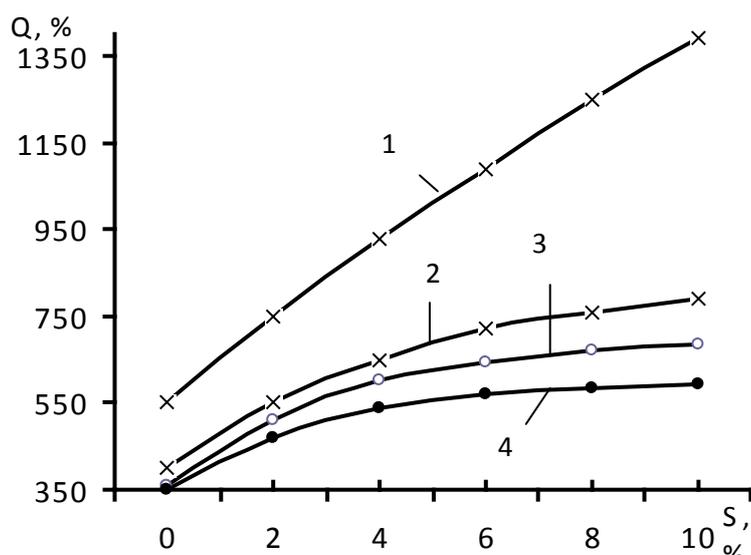


Рис. 3.3.1. Зависимость степени набухания Q ненаполненных (1) и содержащих 50 масс.ч. технического углерода П-245 (2-4) вулканизатов СКИ-3, полученных в присутствии только серы и сульфенамида Ц (●), а также с добавками ФО (○) и ДБС (x) от содержания золь-фракции (S).

Степень межфазного взаимодействия каучука с наполнителем определяемая по разности наполненных и ненаполненных вулканизатов при одинаковом содержании золь-фракции, у контрольных резин (без добавок) составляет 0,082, у резин с ФО - 0,062, у резин с ДБС - 0,056. Следовательно-

но, как ДБС, так и ФО ослабляют взаимодействие цепей полимера с поверхностью технического углерода.

Сравнение величины ацетонового экстракта вулканизатов показало, что ДБС из ненаполненных резин экстрагируется практически полностью, ФО - на 45%, а из наполненных резин - ДБС примерно на 90 %, ФО на 10 %. Уменьшение количества экстрагируемых ацетоном соединений может быть связано, как с их взаимодействием с поверхностью технического углерода, так и с изменением их роли в реакциях вулканизации наполненных смесей [33].

В ненаполненных вулканизатах с ФО достигается наибольшая густота сетки, поскольку он является вторичным ускорителем вулканизации (рис. 3.3.2. а). В резинах с ДБС густота сетки меньше, чем в контрольных. Полученные результаты свидетельствуют о снижении степени поперечного сшивания вулканизатов в присутствии пластификаторов. В резинах с ФО и ДБС разница в густоте сетки заметно уменьшается и степень сшивания каучуковой фазы в них оказывается более высокой, чем в контрольных (рис. 3.3.2. б).

Во всех наполненных вулканизатах концентрация поперечных связей в матрице меньше, чем в ненаполненных вулканизатах аналогичного состава. Введение добавок в смеси уменьшает разницу в густоте сетки каучуковой матрицы наполненных и аналогичных ненаполненных резин (рис. 3.3.3.). Такое влияние ФО и канифоли объясняется, очевидно, их взаимодействием с поверхностью технического углерода, благодаря которому вследствие конкурирующей адсорбции обеспечивается более высокая концентрация вулканизирующих агентов в матрице. Следовательно, в присутствии некоторых добавок неэффективный расход агентов вулканизирующей группы снижается.

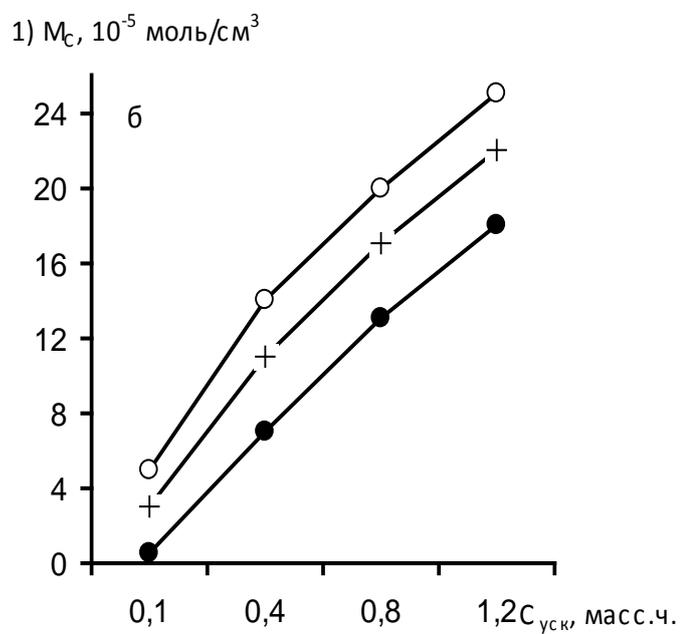
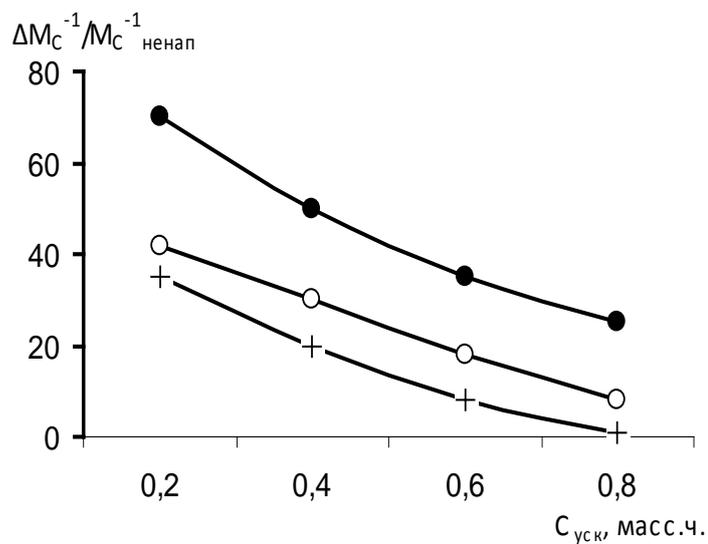


Рис. 3.3.2. Зависимость густоты сетки от содержания ускорителя ($C_{уск}$) в ненаполненных (а) и наполненных (б) вулканизатах серы и сульфенамида Ц(●), с добавками ФО (о) и ДБС (х).

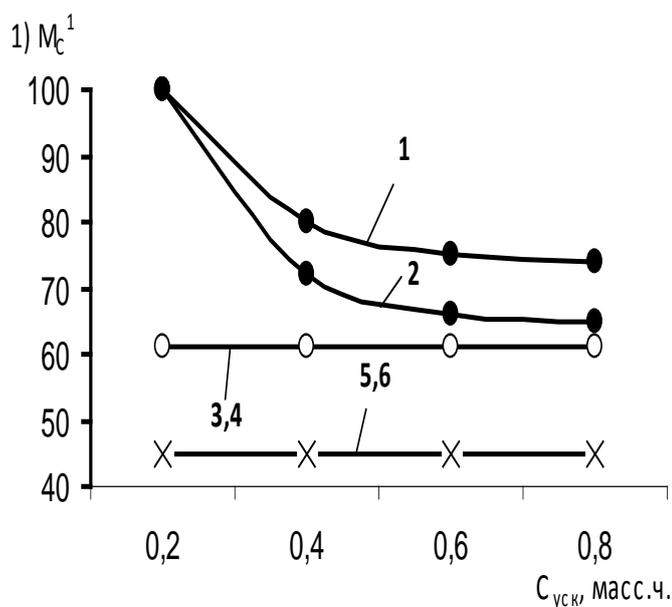


Рис. 3.3.3. Влияние активных добавок на относительное уменьшение густоты сетки в каучуковой матрице наполненных резин (серы и сульфенамида Ц (●), с добавками ФО (○) и ДБС (x)).

Следовало бы установить, как изменяется доля полисульфидных связей в наполненных и ненаполненных резинах в зависимости от содержания вулканизирующих агентов. Содержание полисульфидных связей в наполненных вулканизатах выше, чем в ненаполненных. В резинах с активными добавками при введении наполнителя относительное содержание полисульфидных связей не изменяется. Известно, что содержание связей различной сульфидности определяется соотношением сера : ускоритель. Следовательно, в контрольных наполненных вулканизатах в отличие от ненаполненных это соотношение изменяется в пользу серы, а в резинах с ДБС и ФО оно остается близким к тому, которое характерно для ненаполненных. Это также является подтверждением того, что введенные в резиновую смесь добавки реагируют с активными по отношению к ускорителю центрами на поверхности технического углерода и уменьшают его необратимую адсорбцию. Введение ФО в ненаполненные смеси незначительно снижает долю полисульфидных связей в них по сравнению с контрольными резинами, в наполненных вулканизатах содержание связей заметно уменьшается. Это обусловлено не только действием ФО как вторичного

ускорителя, но и главным образом уменьшением адсорбции основного ускорителя в его присутствии. Аналогичное явление наблюдается и в резинах с ДБС, которое способствует образованию большего числа связей в ненаполненных системах, а также в присутствии ДБС сшивание макромолекул каучука осуществляется в основном серными связями низкой сульфидности. В наполненных вулканизатах разница в суммарном содержании моно и дисульфидных связей становится еще большей. Такое дополнительное увеличение доли моно и дисульфидных связей, наблюдаемое в вулканизатах с техническим углеродом, также может быть объяснено экранированием ДБС активных центров поверхности наполнителя, которое приводит к возрастанию концентрации ускорителя в матрице.

Таким образом, установлено, что введение в резиновые смеси ФО, изменяющих активность поверхности наполнителя, повышает эффективность использования вулканизирующих агентов для сшивания каучуковой фазы наполненных резин.

3.4. Разработка рецептуры на основе полученных результатов

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

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

На основании проведенных исследований установлено (табл.3.4.1-3.4.3.), что композиции, содержащие ФО, по своим технологическим и физико-механическим свойствам не отличаются от композиции содержащих исходные ускорители.

Таблица 3.4.1. Технологические и физико-механические свойства резиновых смесей № 7-57-2006В содержащих различным количеством ФО на основе каучуков СКИ-3 (50%) + СКИ-30АРКМ (50%)

Наименование показателей	содержание наполнителей, масс. ч.			
	ФО	ДФГ	ФО	ДФГ
	10	2	15	3
Пластичность, усл. ед.	0,29	0,29	0,24	0,21
Время вулканизация при 416К, мин	25	25	25	26
Условная прочность при растяжении, МПа	3,6	3,6	3,4	6,3
Относительное удлинение при растяжении, %	200	200	140	126
Остаточное удлинение при растяжении, %	80	80	62	58
Твердость по Шору-А	60	60	79	84

Однако, при больших (≥ 20 мас.ч.) степенях наполнения между исследуемыми наполнителями проявляется заметное различие. Полученные данные показывают, что введение более 10 мас.ч. ФО на 100 мас. ч. каучука приводит к заметному снижению пластичности и возрастанию вязкости резиновых смесей, чем в случае использования ДФГ. В это же время физико-механические свойства вулканизатов, содержащих ФО в два раза превышают соответствующие показатели резин, содержащих ДФГ, что хорошо согласуется с результатами исследований модельных резин.

Таблица 3.4.2. Технологические и физико-механические свойства резиновых смесей № 10-350 содержащих различным количеством ФО для изготовления формовых деталей клеевым методом на основе каучуков СКИ-3 (30%) + СКМС-30АРКМ-15 (70%)

Наименование показателей	Содержание наполнителей, масс. ч.			
	ФО	ДФГ	ФО	ДФГ
	20	2	30	3
Пластичность, усл. ед.	0,41	0,39	0,39	0,36
Клейкость	0,74	0,84	0,75	0,96
Условная прочность при растяжении, Мпа	5,8	6,4	5,8	8,9
Относительное удлинение при растяжении, %	250	240	240	200
Остаточное удлинение при растяжении, %	25	18	20	14
Сопротивление раздиру, кН/м	18,8	222	18,6	23,1
Твердость по Шору-А электрическая	64	66	68	71

Таблица 3.4.3.. Технологические и физико-механические свойства резиновых смесей № 9101 содержащих различными количеством ФО для получения формовых деталей на основе каучука СКМС-30АРКМ-15

Наименование показателей	Содержание наполнителей, масс. ч.			
	ФО	ДФГ	ФО	ДФГ
	20	2	40	4
Пластичность, усл. ед.	0,45	0,45	0,38	0,39
Условная прочность при растяжении, Мпа	11,0	10,8	16,2	16,2
Относительное удлинение при растяжении, %	190	200	120	150
Остаточное удлинение при растяжении, %	12	13	8	9
Сопротивление раздиру, кН/м	12,1	12,0	16,8	16,2
Твердость по Шору-А электрическая	49	52	58	64
Коэффициент теплового старения при 373К, 72 час	0,61	0,73	0,82	0,91

Из вышеприведенных следует, что проведенный комплекс лабораторных испытаний по разработанной композиции с применением ФО показали целесообразность и перспективность использования его в рецептуре резиновых смесей для производства резинотехнических изделий различного назначения.

ВЫВОДЫ

На основе полученных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1. Установлено, что введение в резиновые смеси ФО, изменяющих активность поверхности наполнителя, повышает эффективность использования вулканизирующих агентов для сшивания каучуковой фазы наполненных резин.

2. Рассмотрены упруго-прочностные свойства наполненных вулканизатов и показано, что ФО проявляют эффективное действие в некристаллизующемся каучуке. Впервые обнаружено ингибирующее действие ФО высокотемпературной окислительной деструкции эластомеров.

3. Показана, возможность направленного регулирования технологических и технических свойств эластомерных композиций за счет изменения степени наполнения и соотношения ФО–техуглерод.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. 2014 год станет годом развития страны высокими темпами, мобилизации всех возможностей, последовательного продолжения оправдавшей себя стратегии реформ. Узбекистан. Ташкент. 2014 г., 64 с.
2. Каримов И.А. «Наша главная цель – решительно следовать по пути широкомасштабных реформ и модернизации страны» Узбекистан. Ташкент. 2013 г., 64 с.
3. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины М., Изд. «Химия» 1978., 527 с.
4. 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.
5. Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., А.С.Ибодуллаев Пластификация эластомеров с фурановыми соединениями. Международная научно-техническая конференция «Ресурсо- и энергосберегающие экологически безвредные композ. мат-лы» Ташкент 2013
6. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. М. Химия. 1978 , 288с.
7. 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.
8. Донцов А.А. Процессы структурирования эластомеров. М. Химия.- 1978.- 288с.
9. 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.

10. Кузьминский А.С. химические превращения эластомеров. М. Химия. 1984.- 166с.
11. Хабибуллаев П.К. Композиты и современная технология. //Ж. Композиционные материалы.- 2000.- № 1.- С. 4-11.
12. Лукомская А.И., Беденков П.Ф. Расчеты и прогнозирование режимов вулканизации резиновых изделий. М.: Химия 1978.- 279с.
13. Ибрагимов Ю.А., Джалилов А.Т. Исследование полимерных серосодержащих ускорителей вулканизации. ТашПИ. Ташкент 1990.- 6с.
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. 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.
16. Новаков И. А. Влияние некоторых азометиновых соединений на вулканизационные свойства резин на основе БНК. // Каучук и резина. 1993, №3.- С.18-19.
17. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации каучуков. Москва. Химия, 1964.- 544с.
18. Григорьян О.А., Защитина Т. гетероциклические соединения в рецептурах кабельных резин и качестве ускорителя. //Кабельная технология. 1995, №6.- С.20-23.
19. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. Л.: Химия, 1978.-240с.
20. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. Пер. с нем. Л.: Химия, 1968.-464с.

21. Чепмен А., Портер М. Натуральный каучук. Под.ред. А.Робертса. Пер.с англ. М.: Мир, 1990.- С.5-129.
22. Петрова С.Б. и др. Влияние природы вулканизирующей системы и температуры вулканизации на структуру и свойства вулканизатов СКИ-3.// каучук и резина. 1975, №5.-С.12-16.
23. Догадкин Б.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров. М.: Химия.- 1981.-376с.
24. Лукомская А.И. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. М.: Химия. 1975.- 360с.
25. Захарова Н.Д., Захаркин О.А. Лабораторный практикум по технологии резины. М.: Химия. 1988.-256с.
26. Федюкин Д.Л. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия. 1985.-236с.
27. Бухина М.Ф. Техническая физика эластомеров. М.: Химия.1984.- 224с.
28. Кузьминский А.С., Ковун С.М. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. Москва. Химия.1976.- 368с.
29. Бертнев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. Москва. Химия. 1979.-288с.
30. Куренков Б.Ф. практикум по химии и физики полимеров. М.: Химия 1990.-193с.
31. Красовский В.Н. Структура и свойства резин. Методические указания к лабораторному практикуму. Ленинград. 1978.-С.4-8.
32. 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.
33. <http://www.e-plastic.ru>
34. <http://www.latex.casarsusa.com>
35. <http://www.SciTecLibrary.com>

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. 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.
2. Киямова Д.Ш., Ибадуллаев А.С. Использование фурановых олигомеров в качестве пластификатора и стабилизатора в эластомерных композиционных материалах., “Кимё, нефт-газни қайта ишлаш ҳамда озиқ-овқат саноатлари инновацион технологияларини долзарб муаммолари” Республика илмий-техникавий конференция., 2014 й.

ПРИЛОЖЕНИЯ