

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

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 678.063.456.9

АРАПБАЕВА САБИРА БАТИРОВНА

**Изучение модификации ангреноского каолина и использование
его в качестве наполнителя в резиновых смесях**

на соискание ученой степени магистра по специальности 5А320402 –
Химическая технология органических веществ (химическая технология
каучука и резины)

Научный руководитель,
к.х.н., доцент

Тешабаева Э.У.

Ташкент 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. Литературный обзор	12
1. Эластомерные композиционные материалы и изделия из них	12
2. Минералогические комплексы и ассоциации минералов.....	23
3. Эластомерные композиционные материалы и изделия с использованием местных сырьевых ресурсов для резино-технической промышленности	32
Выводы по I главе	38
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	39
1. Характеристика исходных материалов.....	39
2. Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей.....	39
3. Определение пласто-эластических свойств резиновых смесей.....	39
4. Определение степени диспергирования наполнителей в резиновых смесях.....	40
5. Определение технологических свойств резиновых смесей в процессе пластификации	42
6. Определение пластичности резиновых смесей	43
7. Определение жесткости и эластического восстановления по Дефо	44
8. Определение технических показателей вулканизатов	45
9. Определение плотности резины на весах Жюли	46
Выводы по II главе	47
ГЛАВА III. Полученные результаты и их обсуждение	49
1. Исследование физико-химических свойств Ангренского каолина	49
2. Исследование эластомерных композиций с модифицированными наполнителями	56
3. Физико-механические свойства резин наполненных АК.....	62
4. Исследование оптимального технологического процесса термообработки минеральных наполнителей.....	63
5. Свойства разработанных композиционных эластомерных материалов с использованием АК	65
Выводы по III главе	68
ВЫВОДЫ	70
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	71
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ	78
ПРИЛОЖЕНИЯ	

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.

АК – Ангрнский каолин

Д – эквивалентный диаметр наполнителей

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

К – коэффициент заполнения.

γ – скорость сдвига.

ν – напряжения сдвига.

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

Е – энергия активации.

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

- ГОСТ 10201-2008 – определения жесткости и эластическое восстановление по Дефо;
- ГОСТ 415-2008 – определения пластичности;
- ГОСТ 10722-2008 – определения вязкости по Муни;
- ГОСТ 263-2008 – определения твердости по Шору;
- ГОСТ 270-2008 – определения упруго-прочностные свойства при растяжении;
- ГОСТ 261-2008 – определения при постоянной деформации;
- ГОСТ 2048-2005 – определения теплообразование, остаточную деформацию и усталостную выносливость при многократном сжатии;
- ГОСТ 6950-2008 – определения эластичности по отскоку;
- ГОСТ 408-2008 – определения морозостойкости при растяжении;
- ГОСТ 19607-2008 – каолин, обогащенный для химической промышленности;
- ГОСТ 19608-2008 – каолин, обогащенный для резинотехнических и пластмассовых изделий, искусственных кож и тканей

В В Е Д Е Н И Е

«Химическая промышленность является базовой отраслью, которая находится в тесной взаимосвязи со всеми отраслями экономики, играет ключевую роль в агропромышленном комплексе, производство отрасли основано на высоких технологиях и выпускаемая продукция по номенклатуре соответствует мировым стандартам, поэтому развитие химической промышленности является приоритетной задачей современного этапа развития экономики»

И. Каримов

Экономика Узбекистана развивается высокими темпами. В республике уделяется большое внимание реформированию производства и экономике в целом. Заседание Кабинета Министров Республики Узбекистан была посвящена итогам социально- экономического развития страны в 2014 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2015 год. На заседании с докладом выступил Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов.

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

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.

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

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

Происходящие со стремительной скоростью в современном геопространстве процессы, прежде всего растущее противостояние, труднопредсказуемость и неопределенность мирового рынка, продолжающийся глобальный финансово-экономический кризис и его последствия, сокращающаяся инвестиционная активность и падение темпов роста в большинстве стран мира, разумеется, не могут не повлиять на экономику нашей страны, требуют от нас трезвой оценки ситуации и максимального вовлечения всех имеющихся резервов и возможностей.

Исходя из этого, темп роста валового внутреннего продукта в 2015 году предусматривается в размере 108 процентов за счет прироста объемов производства промышленной продукции на 8,3 процента, сельскохозяйственной продукции – на 6 процентов.

Развитию промышленного потенциала способствовало опережающее развитие дорожно-транспортной инфраструктуры. В 2014 году завершены строительство и реконструкция 540 километров автомобильных дорог общего пользования. На участках протяженностью 116 километров осуществлен перевод с 2-полосного движения на 4-полосное, что обеспечило

повышение пропускной способности на этих участках в 3 раза. Грузооборот авиационного транспорта составил 126,3 миллиона тонно-километров, или с ростом против 2013 года на 8,5 процента. В 2014 году НАК «Узбекистон хаво йуллари» стала полноправным членом Международной ассоциации воздушного транспорта (ИАТА), которая объединяет более 270 авиакомпаний по всему миру. Созданный на базе аэропорта города Навои международный центр логистики объединяет грузовые авиаперевозки в Европу, Индию, Китай и Юго-Восточную Азию. За весь период с начала его открытия было перевезено свыше 200 тысяч тонн грузов.

Узбекистан на собственном примере много раз переживал ситуацию, когда на мировом рынке происходят резкие падения цен на сырьевые ресурсы, например, на хлопок и другие виды сырья. Вместе с тем, если обеспечить более глубокую переработку того же хлопка-сырца в текстильной и других отраслях легкой промышленности и поставлять за пределы страны уже такую продукцию, как крашеная пряжа, трикотажное полотно и ткани, в последующем активно осваивать современные технологии и дизайн производимой готовой текстильной продукции, мы можем получить огромный эффект. На этом примере нетрудно убедиться, какие еще серьезные резервы остаются у нас неиспользованными.

Речь идет прежде всего о внедрении современных технологий более глубокой переработки исходного сырья и полуфабрикатов, строительстве для этого новых комплексов и производств в таких отраслях, как нефтегазовая, нефтехимическая и химическая, легкая и электротехническая, а также производстве востребованных на мировом, региональном и внутреннем рынках готовых товаров текстильной, кожевенно-обувной, пищевой, фармацевтической промышленности, бытовой химии, электронной и электробытовой техники, строительных и отделочных материалов.

Кабинету Министров с участием соответствующих министерств, ведомств, ассоциаций и компаний, Совета Министров Каракалпакстана, хокимиятов областей и города Ташкента необходимо разработать и принять в

двухмесячный срок Программу мер по обеспечению структурных преобразований, модернизации и диверсификации производства на 2015-2019 годы.

С учетом высокой оценки стратегического значения проводимых работ по строительству и реконструкции участков автомобильных дорог, входящих в состав Узбекской национальной автомагистрали, ГАК «Узавтойул», Республиканскому дорожному фонду, Совету Министров Республики Каракалпакстан, хокимиятам областей и города Ташкента поручается принять действенные меры по безусловному выполнению намеченных на 2015 год параметров строительства, реконструкции и ремонта автомобильных дорог и развития придорожной инфраструктуры.

Важные задачи стоят и по развитию железнодорожных коммуникаций. Для обеспечения надежной и бесперебойной транспортировки пассажиров и грузов в 2015 году намечается реабилитация 260 километров железнодорожных путей. Предусмотрена реализация 13 инвестиционных проектов. Прежде всего таких, как строительство новой электрифицированной железнодорожной линии Ангрэн-Пап протяженностью 124,1 километра, электрификация железнодорожного участка Мараканд-Карши протяженностью 140 километров и Карши-Термез протяженностью 325 километров, реализация второго этапа строительства двухпутной электрифицированной железнодорожной линии Джизак-Янгиер.

Убежден, что цели и задачи, которые мы ставим перед собой на 2015 и последующие годы, по продолжению и дальнейшему углублению реформ и преобразований, устойчивому развитию экономики, поступательному и неуклонному повышению уровня и качества жизни наших людей, – все это вполне реальные и выполнимые задачи, отвечающие интересам всех, кто живет на нашей священной и благодатной земле. И от нас всех зависит, чтобы эти цели были достигнуты, еще больше укреплялись царящие в нашей стране мир, согласие и стабильность. [1]

Актуальность работы. В решении поставленных задач значительная роль отводится композиционным материалам, обладающим высокой прочностью, модулю упругости, твердостью и целого ряда других практически важных свойств. Благодаря фундаментальным исследованиям ряда зарубежных и отечественных учёных в области химии и технологии композиционных материалов, достигнуты значительные успехи в создании композиционных материалов, на основе гибко-жесткоцепных полимеров, широким спектром свойств. Между тем, исследования в области создания физико-химических основ технологии получения эластомерных композиционных материалов, с использованием различной по природе и структуре ингредиентов, далеко не обоснованы.

Решение этих задач требует принципиально нового подхода к созданию высококачественных ингредиентов, на базе местных сырьевых ресурсов, располагаемых Республикой, с учетом специфики их структуры и свойств. Всё это позволяет перейти от эмпирического к научно обоснованному подбору ингредиентов для производства эластомерных композиционных материалов различного назначения.

Для решения проблем, связанных с дальнейшим развитием производства эластомерных композиционных материалов и создания конкурентоспособных резино-технических изделий, прежде всего, необходимо разработать новые более эффективные технологии производства с рациональным использованием доступных и высококачественных местных сырьевых материалов. До настоящего времени действующие предприятия резино-технических изделий Узбекистана работают, в основном, на привозном сырье, хотя на территории Республики имеются крупные месторождения алюмосиликатных и карбонатных наполнителей. В связи с этим рациональное использование местных минеральных сырьевых материалов путем их модификации и получение высококачественных ингредиентов с последующей разработкой эффективных эластомерных композиционных материалов и освоение новых технологических процессов

с целью создания ресурсосберегающих технологий производства резино-технических изделий, представляет несомненно большой научно-практический интерес.

Объекты и предмет исследования. синтетический цисполиизопреновый каучук, синтетического полибутадиен-нитрильного каучука, синтетического полибутадиен-метилстирольного каучук модифицированный Ангренский каолин.

Цель и задачи данной работы. Основной целью настоящей исследований явилось разработка наполнителя для композиционных эластомерных материалов на основе Ангренского каолина.

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

- исследование физико-химических свойств Ангренского каолина;
- изучение методов очистки Ангренского каолина;
- исследование влияния содержания Ангренского каолина технологические свойства резиновых смесей;
- исследование влияния содержания Ангренского каолина на физико-механические свойства вулканизатов;

Научная новизна работы заключается в изучение технологических свойств наполненных эластомерных композиций модифицированным Ангренским каолином по значению кажущейся энергии активации вязкого течения и снижению способности системы к накоплению энергии эластических деформаций располагаются после белой сажи.

Рассмотрены упруго-прочностные свойства наполненных вулканизатов и показано, что модифицированный каолин проявляет эффективное действие в некристаллизующемся каучуке. Разработаны рецептуры композиционных эластомерных материалов и технологии их получения с использованием модифицированного каолина.

Основные задачи и гипотезы исследования. Рациональное и эффективное использование Ангреноского каолина для вышеуказанных целей позволит обеспечить растущую потребность резиновых производств в наполнителях вулканизации и создать композиционные эластомерных материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Результаты исследований по изучению влияния модифицированного Ангреноского каолина на технологические свойства резиновых смесей и физико-механические свойства вулканизатов.

Обзор литературы по теме исследования. Для выполнения намеченной работы мною был анализирован поиск зарубежной и отечественной литературы за последние 15 лет. Результаты данной работы докладывались и обсуждались на научно-технической конференции «Умидли кимёгар-2015»

Характеристики методик, применяемых в исследовании: физико-химические, физико-механический и технологические.

Теоретические и практическая значения результатов исследования. На основе полученных данных разработаны рецептуры резиновых смесей для получения высокоэффективных резино-технических изделий различного назначения. Эффективность разработки определяется замена импортируемых минеральных наполнителей каучуков общего и специального назначения.

Объем и структура работы. Магистерская диссертация состоит из введения, литературного обзора, объекты и методы исследования, обсуждения результатов эксперимента, выводов, списка цитируемой литературы, списка опубликованных работ.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

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. При растяжении стали лучшие ее сорта сохраняют свои упругие свойства при деформациях, обычно не превышающих 1%. Эластомерная композиция же способна, не разрушаясь, без заметных остаточных деформаций выдерживать многократные растяжения на 500-1000%. 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 транспортерные 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.

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

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

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

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

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 [2-4].

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

Наполнители полимерных смесей обычно представляют собой довольно тонкие порошки, что позволяет достаточно равномерно 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. Взаимодействие между частицами или первичными агрегатами больше у дисперсных саж, т.к. с уменьшением размера частиц растет число активных участков и кислородсодержащих групп, расположенных на их поверхности. Несмотря на повышенный расход энергии в смесях, содержащих более дисперсные наполнители, обнаруживаются больше недиспергированные частицы наполнителя. При том в смесях, где наполнитель имеет более крупные частицы, обнаруживается меньшее число недиспергированных частиц. Это связано с тем, что высокодисперсные сажи, обладая значительной свободной энергией, способны образовывать прочные агломераты. Кроме того, с увеличением дисперсности сажи, увеличивается ее удельная поверхность, которую необходимо смачивать каучуком [5].

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

Вулканизирующие вещества представляют собой химически активные соединения, принимающие участие в образовании пространственной структуры вулканизаторов. В процессе образования пространственной структуры с увеличением степени поперечного сшивания происходит уменьшение среднечисловых (M_c) отрезков цепей полимера и соответст-

венно увеличение количество поперечных связей в единице объема вулканизата (v).

С изменением степени поперечного сшивания происходит постепенное изменение свойств вулканизатов. Равновесный модуль с увеличением густоты вулканизационной сетки и в соответствии с молекулярно-кинетической теорией эластичности растет прямо пропорционально числу поперечных связей или обратно пропорционально средней молекулярной массе отрезков цепи между узлами пространственной сетки вулканизата .

Изменение твердости и прочностных характеристик вулканизатов зависит от многих факторов. Так, при вулканизации каучуков серой в зависимости от содержания присоединенной серы, а значит и от густоты вулканизационной сетки, сначала до содержания связанной серы около 5 мас.ч. происходит увеличение прочности при растяжении вулканизатов. Такой вулканизат имеет свойства мягкой резины. При дальнейшем увеличении содержания связанной серы до 10 мас.ч. прочность вулканизатов снижается, материал становится жестким, кожеподобным. Если содержание связанной серы еще больше увеличить, то прочность вулканизата снова возрастает, и он превратится в твердый эбонит [6-7]. Это объясняется тем, что при достижении определенной степени сшивания расстояние между некоторыми узлами в результате неравномерности сшивания становится слишком малым, что затрудняет ориентацию молекулярных цепей при растяжении. Это приводит к локальным перенапряжениям, следовательно, к разрыву цепей в этих местах. Дальнейшее увеличение прочности связи с переходом от высоко эластической деформации к упругой и прочность в этом случае будет обусловлена чисто химическими связями.

С увеличением густоты вулканизационной сетки относительное и остаточное удлинения уменьшаются до очень малых значений, характерных для хрупких материалов. При этом эластичность изменяется по сложной зависимости: максимум эластических свойств проявляется при такой густоте

вулканизационной сетки, при которой наблюдается максимум прочности для мягких резин. Кроме того, набухание в растворителях уменьшается пропорционально увеличению степени сшивания [8-10].

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

Некоторые ускорители одновременно являются вулканизирующими веществами [28,29]. 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. [11].

Ускорители вулканизации для одного вида каучука, могут полностью утратить свойства ускорителей и играть иную роль в композициях на основе другого каучука [20,25,28,29]. Например, дибензтиазолилдисульфид, являясь ускорителем вулканизации натурального и бутадиен-стирольных каучуков, служит замедлителем подвулканизации и пластификатором для наирита.

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

Многие ускорители 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. [12].

Характер действия активаторов зависит от типа каучука, примененных ускорителей, наполнителей и температуры вулканизации. Влияние активаторов на структуру вулканизатов и соответственно на физические, механические и эксплуатационные свойства вулканизатов разнообразно. В присутствии оксида цинка при вулканизации резиновой смеси всегда образуются цинковые соли ускорителей и сульфид цинка. Получаемые вулканизаты характеризуются более высокими физико-механическими показателями: прочностью, сопротивлением раздиру и динамической выносливостью, скорость же присоединения серы возрастает незначительно. Установлено, что в присутствии активаторов увеличивается концентрация поперечных связей при одном и том же количестве связанной серы. Это свидетельствует об увеличении доли межмолекулярных и уменьшении доли внутри молекулярных связей. [13].

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

В связи с понижением вязкости при введении пластификаторов уменьшаются затраты энергии при смешении каучуков с ингредиентами и при формировании резиновых смесей, снижается температура переработки и, следовательно, уменьшается опасность преждевременной вулканизации. Кроме того, уменьшение вязкости резиновой смеси позволяет увеличивать

содержание в ней наполнителей и, таким образом, снижать ее себестоимость [14-16].

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 увеличивать их динамическую выносливость, сопротивление различным видам старения, стойкость к набуханию в воде, негорючесть и др., в то же время при введении пластификаторов, практически во всех случаях, снижаются прочностные свойства, напряжения при удлинении и твердость резины. [17]

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

Установлено, что ограничение подвижности цепей полимера в результате взаимодействия его с наполнителем тем заметнее, чем более развита поверхность последнего. На усиливающую способность наполнителя оказывают существенное влияние такие его свойства как дисперсность, агломерация и химическая природа поверхности. С увеличением дисперсности наполнителя и смачиваемости между его поверхностью и полимерными цепями, возрастает общее предельное влияние наполнителя на усиление полимерной системы. Тип наполнителя и содержание его в композиционных полимерных материалах выбирают с учетом общего влияния наполнителя на физические свойства полимера. 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. Взаимодействие между частицами или первичными агрегатами больше у дисперсных саж, т.к. с уменьшением размера частиц растет число активных участков и кислородсодержащих групп, расположенных на их поверхности. Несмотря на повышенный расход энергии в смесях, содержащих более дисперсные наполнители, обнаруживаются больше недиспергированные частицы наполнителя. При том в смесях, где наполнитель имеет более крупные частицы, обнаруживается меньшее число недиспергированных частиц. Это связано с тем, что высокодисперсные сажи, обладая значительной свободной энергией, способны образовывать прочные агломераты. Кроме того, с

увеличением дисперсности сажи, увеличивается ее удельная поверхность, которую необходимо смачивать каучуком

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. [18-19].

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

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

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

Технологические характеристики наполнителей резин зависят также от формы частиц и конфигурации агрегатов, т.е. так называемой структурности. Известно, что активные наполнители обладают первичной и вторичной структурой. Первичная структура образуется в процессе получения сажи,

когда отдельные частицы сталкиваясь друг с другом, сплавляются с образованием цепочек. Наличие первичных агрегатов, их размер и форма обуславливает свойства наполнителя, называемое структурностью, или первичной структурой наполнителя. Первичные агрегаты сажи имеют линейно-цепочечную или разветвленно-цепочечную форму. Роль первичной структуры наполнителя в резиновых смесях определяет та её часть, которая не разрушается при обработке (перемешивании, уплотнении, грануляции, а также при транспортировке) и при введении в резиновую смесь. Эта часть первичной структуры сажи оказывает влияние на технологические свойства невулканизованных смесей и на такие показатели вулканизатов как модуль, твердость, эластичность. Влияние первичной структуры наполнителя на смешение и технологические свойства смесей противоположно влиянию дисперсности. Высоко дисперсные сажи затрудняют смешение и ухудшают технологичность смешения .

Развитая первичная структура наполнителя, по мнению авторов оказывает препятствие эластическому восстановлению резиновой смеси после деформации, поэтому с повышением структурности наполнителя снижается усадка, эластическое восстановление смесей, а шприцуемость улучшается. Чем более развита первичная структура наполнителя, тем выше модуль резин и твердость. Первичные агрегаты образуют менее прочные вторичные агрегаты или вторичную структуру наполнителя . Вторичные агрегаты легко разрушаются и возникают вновь при дальнейшей обработке наполнителя и изготовлении резиновых смесей [21-22].

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 шереховатость и содержание кислородных групп на её поверхности и чем менее развита первичная структура.

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

Как показали электронно-микроскопические исследования многие 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 уменьшаются пропорционально отличию формы частиц от сферической. [23].

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

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

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

В работах достаточно подробно изучены общие вопросы усиления, тип наполнителей, взаимодействие в системе каучук-наполнитель, влияние на

эффект усиления количества и структурных характеристик наполнителей: размера площади поверхности формы и структуры частиц, активности и шероховатости поверхности, влияние наполнителей на тип и плотность, образующихся при вулканизации поперечных связей, механизм усиления.

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 . [24].

2. Минералогические комплексы и ассоциации минералов

Для всех изученных минералогических разрезов Ангреноского месторождения характерными являются следующие выявленные особенности:

- довольно значительный процент выхода тяжелых фракций в додугольной коре выветривания;
- пониженное содержание минералов тяжелых фракций в большинстве песчано-глинистых прослоев (0,1-0,4%), в углях оно определяется, главным образом, сульфидами железа и менее баритом, в первичных каолинах-содержанием сидерита и циркона;
- довольно равномерное распределение минералов легких фракций в Мощном комплексе и некоторое увеличение их весовых содержаний в нижней и верхней его частях;
- увеличение содержания минералов и неравномерное распределение легких минеральных фракций в углях Верхнего комплекса, при значительном колебании значений даже в одном и том же типе угля;
- общий выход легких фракций в углях в основном определяется поведением относительно крупных частиц 0,01-0,25 мм, лишь иногда увеличение общего выхода легкой минерализации происходит за счет пеллитовых фракций (<0,01 мм).

Средневзвешанные выходы тяжелых фракций углей на весь Мощный комплекс составляют 2,6%, на Верхний-0,86%, Легких фракций соответственно-0,8% и 1,2%. Кривые, характеризующие весовой процент выхода тяжелых фракций по размеру, показывают значительные колебания этой величины. В нижней части Мощного комплекса средневзвешанный выход их равен 6,4%, который выше по разрезу уменьшается до 1,8% (в средней части). По разрезу картина несколько иная, здесь не выделяется такой резко выраженной минерализованной зоны в нижней части комплекса, хотя обогащение тяжелыми минералами (1,2%) по сравнению с вышележащими углями (0,1%) отчетливое. Верх по разрезу за счет интенсивного развития, наряду с сульфидами железа и барита, наблюдается сильное увеличение выхода тяжелых фракций, который к кровле снова снижается (0,3%). То есть, как общую закономерность в распределении минералов тяжелых фракций (преимущественно аутигенных) можно отметить обогащение ими, в основном, нижней части нерасщепленного прослоями Мощного комплекса. На участке Апартак, где уголь Мощного комплекса формировался в условиях деятельности палеореки распределение тяжелых минеральных фракций более разнообразно, в маломощной серии пластов угля, чередующихся с породными прослоями, средневзвешанный процент выхода их значительно ниже (0,76%), чем здесь же в более мощной вышележащей пачке (1,68%). Зависимость общего количества тяжелых минералов от типов углей наблюдается в нижней наиболее минерализованной части Мощного комплекса, где кларено-дюреновые, дюрено-клареновые фюзеносемифюзеновые комплексно-полосчатые угли имеют повышенное их содержание. В матовом фюзеносемифюзеновом угле значительное увеличение выхода тяжелых фракций происходит за счет барита.

В коре выветривания процент выхода тяжелых фракций довольно значительный, но если в углях он определяется, главным образом, сульфидами железа и менее баритом, то в первичных каолинах - содержанием

сидерита и циркона. Для всех изученных разрезов характерным также является пониженное содержание тяжелых фракций в большинстве песчано-глинистых прослоев (0,1-0,4%).

В комплексе распределение минералов легких фракций довольно равномерное, некоторое увеличение их весовых содержаний отмечается в нижней и верхней его частях. В углях Верхнего комплекса содержание минералов легких фракций увеличивается, и они распределяются неравномерно, обнаруживая значительные колебания даже в одном и том же типе угля. Общий выход легких фракций в углях в основном определяется поведением относительно крупных частиц 0,01-0,25 мм. Лишь иногда увеличение общего выхода легкой минерализации происходит за счет пеллитовых фракций (<0,01мм). Рассматривая ее распределение, можно отметить отклонение кривой в сторону некоторого уменьшения в большинстве фюзеносемифюзеновых углей, но иногда к ним приурочены значительный выход или наблюдается аномальное увеличение до 37,8%, колебания кривой довольно равномерны. В углях этих же типов Верхнего комплекса кривая чаще показывает увеличение выхода легких фракций.

В породных прослоях общий выход легких фракций складывается из различных количественных соотношений фракций 0,01-0,25 мм и <0,01мм. Причем, эти соотношения чаще таковы, что не согласуются со структурно-текстурной характеристикой породы. Отмечено, что песчаники по значительному выходу тонких фракций приближаются к песчанистым глинам.

Наиболее обычной терригенной ассоциацией является следующая: каолинит, который является терригенным в угле, но аутигенным в корках выветривания и в незначительном количестве терригенным в песчано-глинистых прослоях. Далее следуют-кварц, реже биотит, мусковит, полевые шпаты и тяжелые терригенные минералы (циркон, ильменит, корунд, гранат, турмалин). Они слагают песчано- глинистых прослои угольных комплексов, реже встречаются в углях.

Гипергенные минеральные ассоциации представлены: 1) гидроксилами железа, вторичными минералами свинца и цинка, тяготеющими к углям Верхнего комплекса и прослоям; 2) сульфатными образованиями-гипсом, минералами группы галотрихита и др., а также водным окислом молибдена-ильземанитом, которые отмечаются в местах циркуляции сернокислых вод и усиленного испарения в карьерах. [25-26].

Наибольшее распространение на месторождении из рудных минералов имеют сульфиды железа, особенно в северной части Угольного разреза, где максимальное обогащение ими наблюдается в нижней пачке Мощного комплекса. Количество их по отношению к другим минералам, выделенным из тяжелых фракций, приближается здесь к 80-100%, при среднем взвешенном весе 6,4% (Приложение 5). Вверх по разрезу, как было показано выше, весовой процент тяжелых фракций, где сульфиды железа являются главными, падает. Уменьшается и объемный относительный процент в среднем до 80 и 77% в Верхнем комплексе. Сходное распределение имеют также сульфиды железа в центральной части Угольного разреза (в нижней пачке Мощного комплекса- 70%, а выше – 53%), но при меньшем весе содержания фракций. Некоторое отклонение здесь наблюдается лишь в Верхнем комплексе, где относительный процент их возрастает до 83%. Среднее относительное содержание сульфидов железа на участке Апартак по изученному разрезу более низкое – 57,5%.

Минералогические комплексы, установленные в мезозойских отложениях, главным образом в продуктивных толщах: раннемезозойской коре выветривания, ангреновской угленосной и джигристанской каолиновой свите (средней- верхней юры), включают большое разнообразие минералов.

К распространенным минералам отнесены встречающиеся в значительных количествах минералы и разновидности, преобладающая часть которых относится к аутигенным образованиям. В начале идут сульфиды в порядке примерного количественного убывания, а затем нерудные, также в убывающем порядке. Малораспространенные минералы- встречаются не во

всех отложениях, и большая их часть устанавливается при микроскопических исследованиях; редкие- встречаются в очень небольших количествах.

Изобретение относится к области производства резин, синтетических каучуков и других эластомеров. Наполнитель для каучуков, резин и других эластомеров состоит из смеси фуллеренов и углеродной смеси, изготовленной из графита, обработанного хромовой кислотой при соотношении массы графита к массе кислоты от 1:0,3, путем резистивного нагрева, причем углеродная смесь составляет 80-95 мас. % наполнителя, фуллерены - остальное. Технический результат: увеличение предела прочности при растяжении, сопротивления истиранию и разрыву, увеличение напряжения при заданном растяжении и твердости каучуков и резин, а также ускорение процесса вулканизации резин. [27-30].

Изобретение относится к области производства резин, синтетически каучуков и других эластомеров. Известно применение в качестве наполнителя для резины повышенной износостойкости (в частности, применяемой для изготовления шин) углеродной сажи. Добавление углеродной сажи в процессе вулканизации приводит к усилению каучуков, т.е. повышению прочности, износостойкости резины, т.к. частицы активных саж, соединяясь с каучуком, образуют дополнительную сетку, пронизывающую всю массу каучука в различных направлениях, т.е. сажа входит в пространственную сетку полимера. Однако прочность и износостойкость резины с наполнителем в виде углеродной сажи не отвечает современным требованиям. Известен наполнитель для эластомеров на основе фуллерена, которым является амино- или гидроксифуллерен, например $C_{60}(OH)_x$. При этом молекулы мономера или каучука связываются между собой молекулами фуллерена. Каучуки и резины, полученные с использованием указанного наполнителя, также не обладают достаточными прочностными свойствами, т. к. фуллерены не образуют достаточное количество связей в различных направлениях. [31].

Технической задачей изобретения является увеличение предела прочности при растяжении, сопротивления истиранию и разрыву, увеличение напряжения при заданном растяжении и твердости каучуков, резин и других эластомеров, а также ускорение процесса вулканизации резин.

Поставленная задача решается тем, что наполнитель содержит фуллерены и углеродную смесь, изготовленную из графита, обработанного хромовой кислотой при отношении массы графита к массе кислоты от 1:0,2 до 1:0,5, путем резистивного нагрева, причем углеродная смесь составляет 80 -95 мас.% наполнителя, фуллерены - остальное.

Наилучшие качества резины и каучука достигаются в том случае, если углеродная смесь составляет 90 мас.% наполнителя.

В частном случае фуллерены представляют собой смесь фуллеренов, содержащую C_{60} , C_{70} и другие фуллерены. В частном случае углеродная смесь включает одиночные гексагоны C_6 .

Для обеспечения оптимального состава углеродной смеси отношение массы графитового порошка к массе хромовой кислоты при изготовлении углеродной смеси выбирают 1:0,3. При этом резистивный нагрев осуществляют путем пропускания пускового тока величиной 90А и рабочего тока 25-35А через порошок графита, обработанный хромовой кислотой.

Как правило, при изготовлении углеродной смеси используют природный графит. Как правило, наполнитель для каучуков и резин добавляется в резину или каучук в количестве 1-3 мас.%. [32-33].

Основным сырьем для получения резины являются высокомолекулярные соединения - каучуки. Каучуки - это продукт соединения молекул мономера в макромолекулу, молекулярная масса которой может достигать нескольких миллионов. Реакция образования каучука происходит при наличии катализатора (наполнителя), который является сшивающим агентом мономеров. В качестве такого наполнителя при производстве каучуков может использоваться предложенная смесь

фуллеренов и углеродных соединений с высокой реакционной способностью (реакционная углеродная смесь).

Процессом образования резины является вулканизация, которая осуществляется в основном путем нагревания каучука с серой или другими вулканизирующими агентами (перекисями, оксидами металлов и др.). Вулканизирующий агент образует при вулканизации поперечные связи между макромолекулами каучука и вулканизат приобретает сетчатую структуру. Параллельно протекают термоокислительные и полимеризационные процессы, которые также могут приводить к сшиванию цепей полимера. Таким образом, процесс вулканизации представляет собой комплекс физико-химических процессов, в результате которых макромолекулы каучука связываются между собой вулканизирующим агентом силами главных валентных связей, с образованием единой пространственной структуры, характер которой и обуславливает физико-химические и механические свойства вулканизатов. В процессе вулканизации возникают такие силы межмолекулярного взаимодействия (водородные связи, взаимодействие полярных групп и т.д.), которые также влияют на механические свойства вулканизатов.

К дополнительному взаимодействию в процессе вулканизации и, как правило, к усилению каучуков приводит использование в процессе вулканизации наполнителей. Использование предложенного наполнителя приводит к сшиванию цепей макромолекул в эластомерах молекулами фуллеренов и к образованию дополнительных поперечных связей за счет соединений реакционной углеродной смеси. При этом появляется возможность снизить содержание вулканизирующего агента. [34].

Таким образом, большое влияние на процесс вулканизации оказывает реакционная углеродная смесь, обладающая огромной реакционной способностью по отношению к любым углеводородным соединениям. Реакционная способность углеродной смеси обусловлена тем, что при ее изготовлении из природного чешуйчатого графита происходит не только

расслаивание кристаллитов на отдельные пакеты базисных плоскостей, как при известных способах изготовления расширенного графита, но и разрыв межгексагональных ковалентных связей. Это приводит к образованию энергетически напряженных атомарных соединений углерода.

Изготовление реакционной углеродной смеси осуществляется посредством предварительной обработки графитового порошка хромовой кислотой и последующего резистивного нагрева. В результате резистивного нагрева, осуществляемого в специальном реакторе, изображенном на чертеже, возникает множество электрических дуг между чешуйками графита и происходит мгновенный (в течение не более 0,05 с) разрыв ван-дер-ваальсовых и ковалентных связей и графит, имеющий двухмерную слоистую структуру, преобразуется в смесь гексагоналов и углеродных соединений типа C_3 , C_4 и т.д. Реакционная способность такой смеси очень велика благодаря реакционной способности энергетически напряженных атомарных соединений углерода. При этом достигается более чем 1000-кратное расширение графита. [35-36].

Пористая структура реакционной углеродной смеси усиливает прочность связи наполнителя с каучуком, т.к. с возрастанием степени дисперсности наполнителя (увеличением удельной поверхности) увеличивается поверхность его соприкосновения с каучуком.

Основной частью устройства для осуществления изложенного выше способа является реактор, в котором происходит резистивный нагрев смеси. Реактор состоит из корпуса, как правило, выполненного керамическим, предпочтительно цилиндрической формы. Внутри корпуса коаксиально расположены вплотную к нему и друг к другу графитовое кольцо и кольцо из тугоплавкого материала (например, молибдена, вольфрама, циркония). По оси корпуса в его полости установлен графитовый стержень (также имеющий, как правило, цилиндрическую форму). На графитовое кольцо и графитовый стержень подается положительный потенциал от источника постоянного тока, на кольцо из тугоплавкого материала - отрицательный.

На торцах корпуса реактора выполнены отверстия для загрузки исходной смеси и выгрузки готового продукта. Загрузка смеси графитового порошка и хромовой кислоты производится через бункер и механизм подачи, выполненный, например, в виде шнека. Механизм подачи обеспечивает непрерывную подачу смеси в реактор. Выгрузка реакционной углеродной смеси может производиться в сборник, в который продукт попадает благодаря 1000-кратному расширению. Влияние предложенного наполнителя на свойства резин иллюстрируется следующими примерами.

Резиновые смеси получали по стандартной рецептуре из каучука СКМС-30 АРКМ-15 по ГОСТ 11138-78 с введением 1,0 и 3,0 мас.% наполнителя из смеси фуллеренов и реакционной углеродной смеси.

При приготовлении резиновых смесей с добавками указанного наполнителя было замечено улучшение технологичности смесей, они становятся мягче, меньше прилипают к валкам, особенно при небольшом зазоре между валками, равном 0,3-0,5 мм. Резиновые смеси с добавками указанного наполнителя быстро и хорошо садятся на валок, не крошатся, снимается нагрузка на мотор. Смесей с добавками наполнителя лучше шприцуются, имеют меньшую липкость и лучше снимаются с пресс-форм, что очень важно при съеме изделий сложного профиля.

Из приготовленных резиновых смесей были получены вулканизаты (резины) и испытаны их физико-механические свойства: твердость, эластичность. Вышеуказанный наполнитель оказывает модифицирующее влияние на свойства резин. При введении в резиновую смесь указанного наполнителя заметно повышается условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. [37].

При введении наполнителя в резиновую смесь до ввода технического углерода К-354 и вулканизирующего агента серы модифицирующий эффект проявляется наиболее ощутимо. По-видимому, смесь фуллеренов и реакционной углеродной смеси выступает активным наполнителем, при приготовлении резиновых смесей образуются дополнительные поперечные

связи, которые и улучшают прочностные свойства вулканизатов. Было замечено увеличение твердости вулканизатов при сохранении показателей эластичности в сравнении со стандартной резиной.

Отмечено влияние добавок фуллеренов и реакционной углеродной смеси на скорость вулканизации резин. При введении 1-3 мас.% указанного наполнителя в резиновую смесь на 100 мас. ч. каучука скорость вулканизации возрастает на 15-20%. Это дает возможность снизить содержание вулканизирующего компонента и сократить энергозатраты при приготовлении резиновых изделий.

Особенно следует отметить результаты по термостарению резин. Так, для резин, которые приготовлены с введением указанного наполнителя, заметно повышение коэффициентов старения по прочности (σ) и относительному удлинению (z) при сохранении показателей по эластичности. Улучшение температуростойчивости резин с добавками указанного наполнителя, по видимому, должно сказаться на увеличении срока службы резиновых деталей (втулок, манжет, сайлентблоков и др.). [38-39].

3. Эластомерные композиционные материалы и изделия с использованием местных сырьевых ресурсов для резино-технической промышленности

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

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

Одним из путей решения этих задач является разработка новых эффективных технологий переработки и модификации местного минерального сырья и вторичных сырьевых ресурсов с целью получения очищенных, высококачественных и активных ингредиентов композиционных эластомерных материалов для получения резинотехнических изделий различного назначения. [40].

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

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

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

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

Установлено, что введение каолина в состав эластомерной композиции значительно повышает сопротивление вулканизатов раздиру. Этот эффект особенно ярко проявляется при его высоких содержаниях (250 масс. ч), а динамические свойства композиций при многократном сжатии показали, что при введении его в состав композиции происходит уменьшение теплообразования на 15-20% и остаточной деформации на 50-60%. [41].

Клейкость эластомерных композиций, содержащие в 1,6-1,8 раза превышают соответствующие показатели композитов, наполненных другими минеральными наполнителями. Эта дает возможность исследования ее в производстве резинотехнических изделий, где требуется высокая адгезия к металлам.

Исследовано влияние смеси оксидов металлов на кинетику и механизм вулканизации резиновых смесей на основе каучуков различной природы. При этом установлено, что наилучший эффект при вулканизации наблюдается в случае использования каучука СКИ -3. Выявлены особенности процесса вулканизации: возрастание скорости вулканизации в главном периоде и расширение плато вулканизации. Установлено, что благодаря многофункциональному характеру смеси оксидов металлов в композициях на основе хлоропренового каучука создается возможность сочетания активаторов с вулканизирующими агентами, что позволяет упростить технологическую стадию приготовления резиновых смесей. [42].

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 напылением

металлов в плазме тлеющего разряда. Предварительная обработка РТИ в плазме очищает их поверхность и увеличивает адгезию к напыляемому металлу.

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

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

Рассматривая методы обработки поверхности резин, приводящих к их химической модификации, необходимо отметить, что на вступающей в реакцию с модификатором поверхности находятся не только каучук и наполнитель, но переменные количества антиоксидантов, пластификаторов, продуктов превращения вулканизирующих агентов, которые также могут вступать в реакции с модификаторами. 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.

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

Достижение стабильных свойств изделий подвергнутых поверхностной модификации, невозможно без выполнения путей регулирования структуры поверхности. В целом, данное направление модификации РТИ является

перспективным, владея её методами можно получать изделия из резин на основе наиболее дешёвых каучуков по оптимальной технологии.

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

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

Обработка химическими модификаторами приводит к сильным изменениям как химической так и физической структуры и свойств поверхности резин.

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 [41-42].

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.

Предложены новые эффективные донорно-акцепторные ускорители вулканизации эластомеров на основе фосфатированных алкилоламов жирных кислот и охарактеризованы их физико-химический состав и структура. Изучено влияние фосфатированных алкилоламов жирных кислот на кинетику и механизм вулканизации. При этом установлены особенности процесса вулканизации: стойкость к преждевременной вулканизации резиновых смесей на основе стирольных каучуков, высокоскоростная серная вулканизация резиновых смесей на основе стирольных каучуков без признаков реверсии на стадии формирования вулканизационных сеток и широкое плато вулканизации; выяснено влияние алкильных заместителей в алкиллоламоде жирных кислот на кинетику вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКИ-3. Отмечено, сокращение индукционного периода и заметное возрастание скорости вулканизации в главном периоде в зависимости от содержания и поверхностно-активных свойств фосфатированного алкиллоамода жирных кислот [43].

Изучено влияние фурансодержащих олигомеров на пластификацию эластомеров, распределение и диспергирование дисперсных ингредиентов в эластомерной матрице. Установлено, что фурансодержащие олигомеры, как поверхностно-активные вещества, адсорбируются на поверхности частиц дисперсных ингредиентов, модифицируются ими путем смачивания и разрушают агломераты, в результате сокращается время смешения, снижаются удельные энергзатраты в процессе смешения и увеличивается степень диспергирования дисперсных ингредиентов в эластомерных матрицах и тем самым, благоприятствует получению композиций высокой степени однородности.

Выводы по I главе

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

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

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

Для реализации поставленной цели определены следующие основные задачи:

- провести детальные исследования, состава, физико-химических свойств, фазовых превращений при термической обработке Ангренского каолина наполнителей, теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение образования новых структур позволяющих получение композиционных эластомерных материалов с нужным комплексом свойств;
- разработка составов и технологий получения композиционных эластомерных материалов с применением модифицированного каолина.

ГЛАВА II ОБЪКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Характеристика исходных материалов

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

- синтетический цисполиизопреновый каучук 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, фрикция 1:1,2. режим смещения в каждом конкретном случае отрабатывался с учетом типа каучука.

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

3. 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 соответствие с ГОСТами: жесткость (ЖД) и эластическое восстановление (ЭД) – по ГОСТ 10201-2008; пластичность (Р) – по ГОСТ 415-2008; вязкость

по Муни определяли на стандартном вискозиметре Муни фирмы «Монсанто» при 100-110⁰С.

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

При оценке пласто-эластических свойств резиновых смесей по сопротивлению образца осевому сжатию до заданной деформации и по восстановлению его после разгрузки определяют усилие. Необходимое для сжатия в течение 30 с образца диаметром 10 мм и высотой 10 мм до высоты 4 мм между дисками диаметром 10мм. Прогревание образца перед сжатием в течение 20 мин и последующее сжатие производят при температуре 80⁰С. Для определения эластического восстановления и остаточной деформации образец после сжатия разгружают и через 30 с. измеряют его высоту .

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 разнимают. Таким образом, из каждого препарата получают два поля зрения. Всего просматривается в оптическом микроскопе 10 полей.

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

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

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

Таблица 1

Параметры категорий размеров агломератов

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

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

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 0C .

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

Исходя из кинетических кривых, полученных на пластикордере «Бранбендер», отражающих изменение крутящего момента на роторах во

времени, определяли показатель обрабатываемости (λ отн.ед), характеризующий ширину полосы на пластограмме, рассчитываемый как отношение разности амплитуды колебаний наибольшего (M_6) и наименьшего (M_T) крутящего момента к его среднему значению (M_{cp}) и определенной точке на оси вращения времени.

Пластифицируемость – отношение значения наибольшего момента к наименьшему.

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

Пластифицируемость – отношение значения наибольшего момента к наименьшему. M_6 / M_m

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

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

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

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

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

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

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

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

Воспроизводимость полученных данных проверялась по результатам не менее 3-х экспериментов, проведенных в одних и тех же условиях. [38]

6. Определение пластичности резиновых смесей

Одним из наиболее распространенных методов определения пластичности резиновых смесей является пластометрия, которая основана на сжатии образцов малого объема между параллельными плитами при

постоянной деформации, скорости деформации или нагрузки с последующим измерением возникающих напряжений или деформаций.

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

$$S = h_0 - h_1 / h_0 + h_2$$

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

$$R = h_0 - h_2 / h_0 - h_1$$

Пластичность P определяется как условная величина:

$$P = SR = h_0 - h_2 / h_0 + h_1$$

Пластичность выражается в условных единицах от 0 до 1. По значению пластичности все резиновые смеси условно подразделяют на жесткие ($P = 0,3$), средней жесткости ($P = 0,3 + 0,49$) и мягкие ($P = 0,5$).

7. Определение жесткости и эластического восстановления по Дефо

При оценке термопластических свойств резиновых смесей по сопротивлению образца осевому сжатию до заданной деформации и по восстановлению его после разгрузки определяют усилие, необходимое для сжатия в течении 10 с образца диаметром 10 мм и высотой $h_0 = 10$ мм до высоты $h_1 = 4$ мм между дисками диаметром 10 мм. Прогревание образца перед сжатием в течение 20 минут и последующее сжатие производят при температуре 80°C . Для определения эластического восстановления (ЭД) и

остаточной деформации образец после сжатия разгружают и через 30 с измеряют его высоту (h_2).

Осевое усилие, необходимое для сжатия образца характеризует жесткость по Дефо, а величина (h_2-h_1) - эластическое восстановление резиновых смесей.

8. Определение технических показателей вулканизатов.

Определение физико-механических и динамических показателей вулканизатов проводили в соответствии с ГОСТами: Твердость по Шору-А ГОСТ 263-2008; сопротивление раздиру (P_a) по ГОСТ 263-2008; упругопрочностные свойства при растяжении, условная прочность (f_p), относительное удлинение ($E_{отн}$) и остаточное удлинение ($E_{ост}$) по ГОСТ 270-2008.

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

Определение остаточной деформации при сжатии в условиях постоянной деформации согласно стандарта СЭВ 1217-98; испытание резин при многократном растяжении при постоянной деформации проводятся по ГОСТ 261-2009.

Остаточную деформацию, усталостную выносливость при многократном сжатии оценивали по ГОСТ 248-2005; эластичность по отскоку определяли на приборе типа Шоба по ГОСТ6950-2008.

9. Определение плотности резины на весах Жюли

От вулканизированной пластины отрезают три небольших образца произвольной формы и нумеруют их. Пропудренные образцы очищают от пудры щеткой или тряпкой. В химический стакан наливают дистиллированную воду или спирт. Выбор среды зависит от того, выше или ниже единицы предполагаемая плотность образцов.

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

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

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

Плотность ρ вычисляют с точностью до 0,01 по формуле:

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

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

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

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

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

Экспрессный метод определения плотности резины.

Для проведения экспрессных исследований должен быть изготовлен ряд растворов с плотностью от 0,9 до 1,0 (водно-спиртовые растворы) и от 1,02 и выше (водные растворы хлористого цинка), отличающиеся между собой по плотности на 0,02; при определении каждого раствора с плотностью 1,00 применяется дистиллированная вода. В качестве исходного вещества для приготовления растворов с плотностью выше единицы применяется цинк хлористый безводный. Приготовленные растворы заливаются в стеклянные сосуды с шириной горла 65-80 мм.

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

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

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

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

Выводы по II главе

Таким образом, для изучения физико-химических и физико-механических свойств резино-технических изделий были проведены вышеуказанные методы исследования в соответствии с ГОСТами.

При оценке пласто-эластических свойств резиновых смесей по сопротивлению образца осевому сжатию до заданной деформации и по восстановлению его после разгрузки определяли усилие.

Были изучены технологические процессы изготовления резиновых смесей, которые производилось в смесительной приставке роторного типа пластикордере «Бранбендер».

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.

ГЛАВА III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исследование физико-химических свойств Ангреноского каолина

Одним из эффективных способов модификации эластомеров является введение в их состав различных ингредиентов. Введение ингредиентов позволяет получать композиции с улучшенными технологическими и физико-механическими свойствами при одновременном снижении их стоимости. Для указанных целей наибольшее применение получили твердые высокодисперсные, наполнители неорганического и органического происхождения. Современный этап развития химии и технологии композиционных 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 ингредиентов. 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 ингредиентов. На сегодняшний день сформулирована общая концепция получения ингредиентов с высокой активностью.

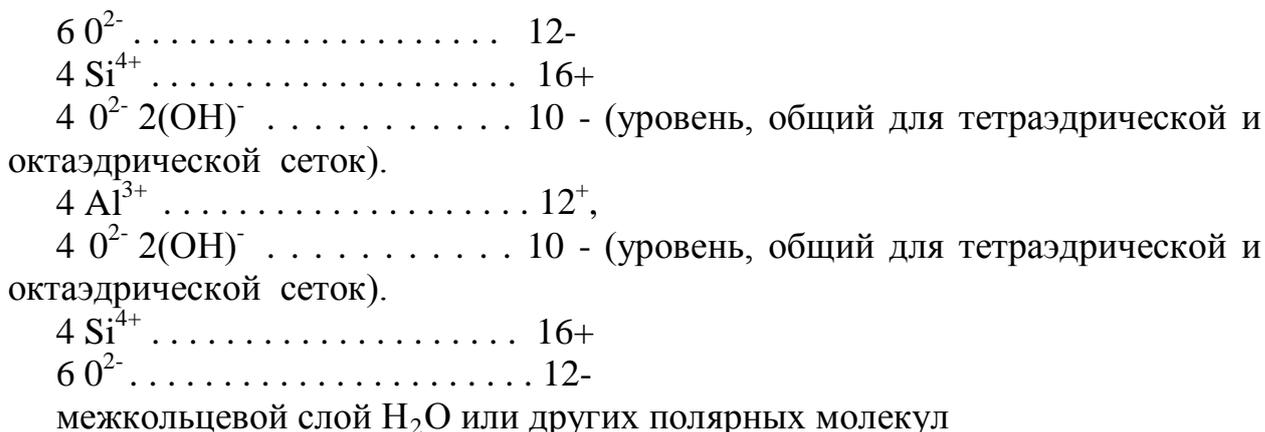
В соответствии с вышеизложенным в данной главе магистерской работы показано, что модификация ингредиентов приводит к существенным структурным изменениям, обусловленным протеканием химических и теплофизических процессов. Характерная особенность минералов монтмориллонитовой структуры в том, что молекулы воды и других полярных жидкостей, как и молекулы некоторых органических веществ,

могут входить в межслоевые пространства, вызывая расширение решетки в направлении кристаллической оси *c*. Параметр монтмориллонита по оси *c* не имеет определенной величины: изменяется от 9,6 Å (при отсутствии полярных молекул между элементарными слоями) почти до полного разделения слоев, что зависит от количества гидроксидов на базальной поверхности слоев, от вида и количества обменных катионов, размера вклинивающихся молекул полярных веществ и т.д. Так, при комнатной температуре монтмориллонит с натрием в качестве обменного иона часто имеет молекулярный слой молекул воды и его межплоскостное расстояние в направлении кристаллической оси *c* составляет ~ 12,5 Å. В присутствии обменного иона кальция монтмориллонит, как правило, имеет два слоя водных молекул; межплоскостное расстояние по оси *c* равно ~ 15,5 Å.

При термообработке из монтмориллонита выделяется сорбированная вода и алюмосиликатные слои сближаются, благодаря чему межплоскостное расстояние у кальциевого монтмориллонита сокращается до 10,5 Å, а у натриевого – до 9,6 Å

Структура отличается от описанной выше там, что каждый второй кремнекислородный тетраэдр в обоих кремнекислородных слоях повернут, причем вершины тетраэдров обращены в противоположную от силикатного слоя сторону. В таких тетраэдрах вершинные кислороды замещены гидроксидными.

Теоретическое распределение зарядов без учета изоморфных замещений в пределах слоя имеет вид :



Основным элементом структуры является слой, состоящий из двух сеток кремнекислородных тетраэдров с одной октаэдрической сеткой между ними. Вершины тетраэдров каждой кремнекислородной сетки повернуты к центру структурного элемента и связываются с октаэдрической сеткой. В иллитовой решетке около 15% кремния (Si^{4+}) замещены ионами алюминия (Al^{3+}), причем избыточные заряды компенсированы в основном ионами калия.

Во многих хорошо окристаллизованных слюдах гидрослюдистые (иллитовые) минералы по общему характеру структуры близки к структурам монтмориллонита. Однако четвертая часть атомов кремния замещена алюминием. Слои структуры бесконечно распространены в направлениях кристаллических осей a и b и накладываются один на другой в направлении оси c . Ионы калия находятся между структурными элементами, где они укладываются во впадины, имеющиеся на поверхности кислородных слоев. Соседние структурные элементы накладываются друг на друга таким образом, что ионы калия отстоят на равных расстояниях от 12 атомов кислорода - по 6 в каждом слое. Толщина такого силикатного элементарного слоя составляет $\approx 10\text{Å}$.

Гидрослюдистые минералы могут быть тетраэдрическими или триоктаэдрическими. Известно много видов заселения октаэдрические позиций наложения одного силикатного структурного элемента на другой. Например, мусковит является диоктаэдрическим, так как $2/3$ его октаэдрических положений заполнены катионами, причем октаэдрическая сетка заполнена только атомами алюминия. Структурная формула мусковита $(\text{OH})_9\text{K}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Al}_2\text{O}_{20}$; ей соответствует следующий теоретической химический состав: K_2O - 11,8%; SiO_2 - 45,2%; Al_2O_3 - 38,5%; H_2O - 4,5%.

Как известно, относится к группе монтмориллонитовых глин, приурочена к верхнеглянцевым отложениям, рН водной суспензии 7-9. Химический состав ангреновского каолина имеет несколько характерных особенностей, молярное соотношение между SiO_2 и Al_2O_3 колеблется от 3 до 4

В работе использовали Ангренский каолин предварительно высушенного при $T=278\text{ K}$ и термообработанного при $T=1273\text{ K}$ в течении 1 часа .

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

Поскольку структурообразование в полимере при введении дисперсных наполнителей является одним из факторов, определяющих их усиливающую активность, и в этой связи целесообразно было изучить свойства основного элемента усиленной вулканизационной сетки и структуры композитов в более простых системах-концентрированных дисперсиях наполнителей в жидкой углеводородной среде и растворах полимеров.

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

Несмотря на близкие физико-химические свойства во всех случаях каолина проявляет невысокую усиливающую активность, что обусловлено их высоким адсорбционным свойствам. При диспергировании и термообработки

каолина происходит еще больше разупорядочение его структуры, следовательно, повышение его активности связано с образованием новых активных центров.

Усиливающая активность каолина возрастает в общем случае пропорционально увеличению площади его поверхности при условии неизменной степени окисления при термообработке и не имеет, как предполагалось максимума при удельной адсорбционной поверхности 26-28 м²/г.

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

Исследования показывают, что концентрация наполнителей, соответствующая началу возрастания прочности дисперсии, является оптимальной для образования упрочненной коагуляционной структуры. Изучение пластозластических свойств эластомеров, наполненных каолином до 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука наполнителями, показало, что они по комплексу основных технологических свойств, сообщаемых им смесям на основе различных типов каучуков, практически не отличаются от исходных наполнителей. Однако, при высоких степенях наполнения (≥ 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) необходимо учитывать структуру и свойства, особенно

после термообработки приводящих к более значительному увеличению эффективной вязкости резиновых смесей.

Наиболее вероятно, что такое поведение каолина в резине из СКИ-3 можно объяснить способностью изопренового каучука к кристаллизации при растяжении. Каолин, образуя довольно слабую коагуляционную структуру при относительно небольших степенях наполнения и обладая низким коэффициентом трения, в меньшей мере, чем БС-50, затрудняет сегментальную подвижность макромолекул каучука и, следовательно, меньше влияет на развитие кристаллизационных процессов в резине при растяжении. В условиях многократных деформаций высокая теплопроводность и низкий коэффициент трения каолина способствуют меньшей генерации тепла в вулканизатах и его отводу, что обеспечивает улучшение усталостных свойств наполненных резин.

По мере увеличения концентрации наполнителя его структурная сетка упрочняется и возрастает ее воздействие на эластомер, при применении каолина в качестве наполнителя в количестве свыше 40 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука он становится близок по усиливающему эффекту к БС-50. Полученные данные указывают на возможность применения каолина для получения резин из каучуков общего назначения.

В соответствии с вышеизложенным в данной главе магистерской работы показано, что модификация ингредиентов приводит к существенным структурным изменениям, обусловленным протеканием химических и теплофизических процессов.

Как известно, что каолин относится к группе монтмориллонитовых глин, приурочена к верхнеглянцевым отложениям [7], рН водной суспензии 7-9. Химический состав Ангренский каолин (АК) имеет несколько характерных особенностей, молярное соотношение между SiO_2 и Al_2O_3 колеблется от 4 до 5, а также содержится оксиды железа, кальция, натрия, магния, титана и др. (табл.3).

Химический состав исходного и термообработанного при
1273К каолина Ангреноского месторождений

Наименование Показателей	Содержание, %	
	АК	
	исходный	термообработанный
SiO ₂	50,50	65,0
Al ₂ O ₃	16,20	21,5
CaO	1,20	1,18
Na ₂ O	5,06	5,07
K ₂ O	0,27	0,28
MgO	3,62	3,54
Fe ₂ O ₃	3,56	0,18
FeO	0,13	-
TiO ₂	0,30	0,41
CO ₂	1,68	-
SO ₃	0,28	-
H ₂ O ⁻	9,15	-
H ₂ O	5,05	0,7

В результате исследований установлено, что АК обладает высокоразвитой удельно-геометрической поверхностью, особенно после термообработки, благодаря этому имеет повышенную маслосмолкость (табл. 4). Последний показатель существенно уменьшается с увеличением содержания ароматических углеводородов в масле.

Проведенные исследования показывают высокие адсорбционные свойства АК, а после термообработки ее структурные показатели приближаются к синтетическим минеральным наполнителям, благодаря

чему появляется возможность их замены структурно модифицированными АК в производстве композиционных эластомерных материалов.

Таблица 4

Удельная адсорбционная поверхность и маслосмкость АК до и после термообработки при 1273 К в течении 2 часов

Наименование показателей	АК	
	Исходный	Термообработанный
Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г	28,5	35,0
Маслосмкость, мл/100 г		
- льняное масло	32,0	34,1
- вазелиновое масло	36,2	40,2
- дибутилфтолат	36,4	43,0
- дибутилсебацат	36,1	43,0

2. Исследование эластомерных композиций с модифицированными наполнителями

Одним из главных факторов, определяющих свойства композитов является процесс смешения наполнителей со связующими.

Ангренский каолин относится к группе алюмосиликатных наполнителей слоистой структуры, которая представлена двухслойными пакетами, расположенными на расстоянии 7Е (0,001). Элементарная ячейка каолинита состоит из одного слоя кремнекислородных тетраэдров и одного слоя алюмокислородно-гидроксильных октаэдров, т.е. является диоктаэдрической. Химический состав каолинита имеет несколько характерных особенностей (табл.5), молярное соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ у каолинитов равно двум, это сохраняется и после термообработки. Методом ЭСХА установлено, что практически во всех случаях каолин содержит оксид титана (0,2 до 1, 6 мол. % титана), оксид ванадия (1,55 мол. % ванадия) и оксид хрома (менее 0,1

мол. % хрома). Наличие оксидов переходных металлов (ванадия, хрома и др.) в наполнителях позволяет их одновременно использовать в качестве активатора вулканизации и катализатора полимеризационного процесса, что значительно упрощает технологическое оформление процесса.

Таблица 5

Химический состав Ангренского каолина до и после термообработки при 1273 К

Наименование показателей	Содержание, %	
	до термообработки	после термообработки
SiO ₂	51,20	52,62
Al ₂ O ₃	43,40	44,81
TiO ₂	0,60	0,63
CaO	0,21	0,31
MgO	0,30	0,40
Fe ₂ O ₃	2,22	0,33
SO ₃	0,21	-
Cl ⁻	0,01	-
SO ₄ ⁻²	0,05	-
Водорастворимых солей	0,10	-
Влаги	2,7	-

Каолинит легко определяется не только рентгенографическим, но и термическим методом. На ней имеются эндотермический эффект с максимумом при 773-823 К и экзотермический эффект при 1273 К.

Они имеют заостренную форму и сильно вытянуты по оси температур. Измельчение каолинита приводит к исчезновению эндоэффекта при 823 К и появлению эффекта при 373 К. Эндотермический эффект при 773-823 К возникает в результате глубокого обезвоживания минерала и разрушения каолинитовой решетки с образованием продуктов взаимодействия SiO₂ с Al₂O₃. Подобное объяснение указанного фрагмента термограммы подтверждается результатами независимого дериватографического исследования дегидратации каолина. Исследование показали, что при температурах 773-873 К из каолина удаляется основная масса кристаллизационной воды. Экзоэффект при температурах 1223-1273 К свидетельствует о кристаллизации продуктов разложения каолинита в муллит.

Электронно-микроскопические исследования структуры каолинов показали, что исходное состояние каолина имеет нерегулярную форму из-за неравномерного дробления при подготовке наполнителя. При этом частицы каолина относительно больших и средних размеров состоят из нескольких пластинчатых чешуек, соединенных (агломерированных) между собой. Наиболее мелкие фракции представляют собой, главным образом, тонкие единичные пластинчатые чешуйки. Исследование показали, что исходное и термообработанное состояние каолина незначительно отличаются друг от друга. Однако, наблюдается их отличие по степени анизотропии частиц (отношение наибольшего размера к наименьшему), которая составляет 1,7 и 1,5, соответственно для термообработанного и исходного каолина. Благодаря анизотропной структуре частиц наполнителей, композиции, наполненные им, приобретают анизотропные свойства.

В связи с этим был исследован процесс смещения различных типов эластомеров СКИ-3, СКМС-30 с разработанными наполнителями. Из кинетического изменения в процессе смешения вышеуказанных каучуков с АК при их всех содержаниях (40 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) обнаружено весьма своеобразное поведение этих наполнителей. Установлено, что введение этих наполнителей 40 мас.ч. наполнителя на 100 мас.ч. каучука приводит к резкому возрастанию с достижением своего максимального значения. С увеличением времени смещения наблюдается постепенное втирание частиц наполнителя в матрицу, что приводит к уменьшению за счет разрушения агломерированных частиц наполнителя и повышения температуры камеры. Когда время смешения составляет 20 ± 2 мин, достигает своего практически постоянного значения, указывающего на достижение оптимального диспергирования наполнителя в каучуке. При этом изменение крутящего момента сопровождается выравниванием амплитуды колебания и температуры обрабатываемой смеси, которая практически достигает своего максимального значения. Дальнейшая

обработка композиции приводит к изменению температуры лишь на 1-3°. При этом лучшая втираемость и поглощение частиц наполнителя наблюдается в случае смешения связующего структурно-модифицированными наполнителями, чем немодифицированными. Это подтверждается относительно меньшими амплитудами колебания, что в свою очередь приводит к лучшей обрабатываемости (λ) и пластицируемости (M_6/M_m) композиции (рис. 1-2).

Из представленных рисунков видно, что на смешение наполненных композиций влияет не только тип наполнителя, но и природа связующего. При этом установлено, что при наполнение каучука СКМС-30 (до 40 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) с модифицированными наполнителями значение λ и M_6/M_m резко уменьшаются, а при дальнейшем повышении их содержания (≥ 40 мас.ч.) эти значения практически не изменяются (рис. 1а-б).

Введение 40 мас.ч. стандартного наполнителя на 100 мас.ч. каучука приводит к резкому возрастанию крутящего момента с достижением своего максимального значения, а в случае АК - это значение достигается с некоторым опозданием. Вероятно, это связано их сродством с матрицей, вследствие наличия аппретно-олигомерного слоя, что в свою очередь приводит к лучшей обрабатываемости (λ) и пластицируемости (M_6/M_m) композиции.

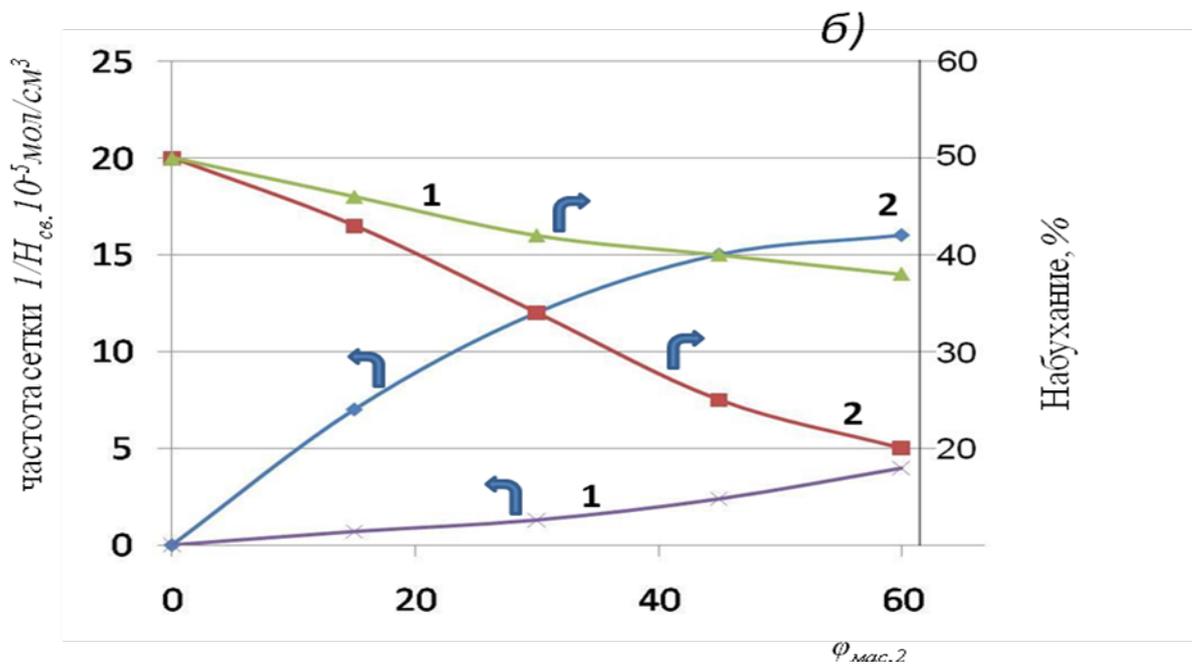
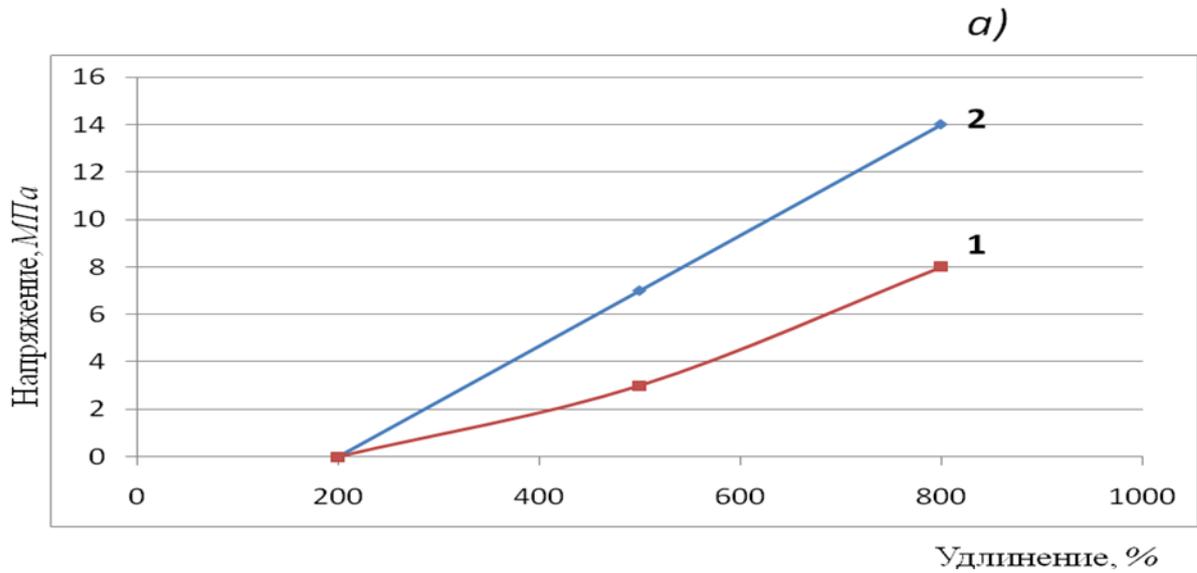


рис. 1. Зависимость условного напряжения от удлинения резин (40 масс.ч. наполнитель на 100 масс.ч. каучука) - а, набухание и густота сетки композитов – б, на основе каучука СКМС -30, от содержания наполнителя ϕ . 1- Ненаполненные; 2 - с каолином

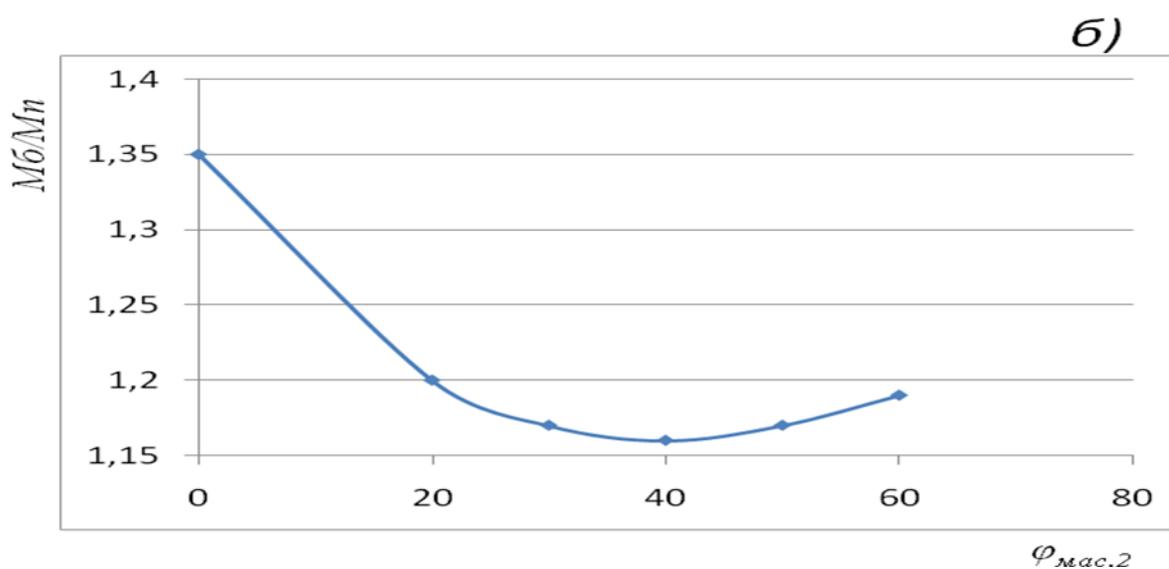
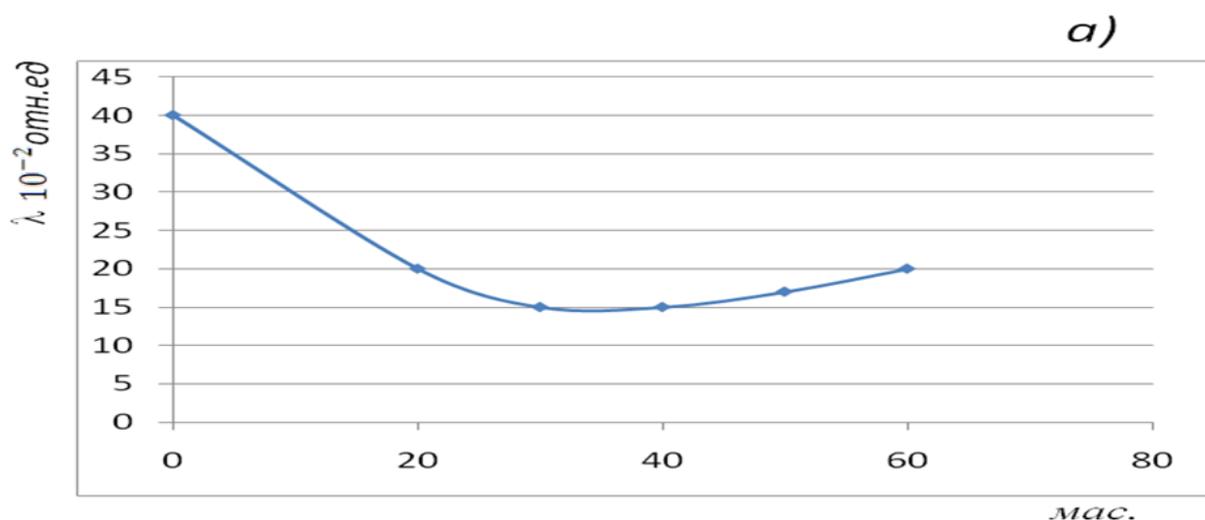


Рис.2. Изменение обрабатываемости λ (а) и пластицируемости $M_{\text{б}}/M_{\text{н}}$ (б) смесей на основе каучука СКМС-30 в зависимости от содержания (φ) каолина

Эластомеры и композиции на их основе в процессе смешения подвергаются интенсивной деформации, в результате чего выделяется значительное количество тепла, приводящее к возрастанию температуры в смесителе от 293 до 423 К, в ряде случаев и до 473К. Совместное воздействие механических напряжений и температуры способствует протеканию различного рода физико-химических, механических процессов, которые приводят к изменению структуры обрабатываемого материала и оказывают

влияние на технологические и технические характеристики композиционных эластомерных материалов. Изучение процесса смешения эластомеров с вышеуказанными наполнителями показало, что в общем случае повышение степени объемного заполнения камеры приводит к возрастанию температуры композиций.

3. Физико-механические свойства резин наполненных АК

Важнейшей особенностью, определяющей в значительной степени механические свойства резин, являются физико-механические показатели. В этом аспекте в данном разделе изучено влияние содержания АК упруго-прочностные свойства вулканизатов на основе кристаллизующихся (СКИ-3, наирит КР-50) и некристаллизующихся (СКМС-30РП, СКН-18) каучуков.

Исследования показали, что введение изучаемых наполнителей в эластомерную композицию условная прочность (f_p) и относительное удлинение ($E_{отн}$) вулканизатов на основе кристаллизующихся каучуков СКИ-3, наирита КР-50 уменьшаются по мере увеличения их содержания. В вулканизатах на основе некристаллизующихся каучуков СКМС-30РП и СКН-18, напротив, наблюдается увеличение f_p и $E_{отн}$ в зависимости от содержания наполнителя до 60 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. При этом, введение ТНБ к существенно большему (15-20%) приращению показателей f_p и $E_{отн}$ по сравнению с ННБ. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к уменьшению f_p и $E_{отн}$. Эффективное влияние исследуемых наполнителей на прочностные показатели композитов, возможно, обусловлено структурными изменениями после термообработки НБ.

Не менее важный интерес представляет выяснение степени наполнения на сопротивление раздиру (P_a) вулканизатов. P_a наполненных эластомерных композиций определяется рядом факторов, основным из которых является связь матрицы с наполнителем.

Зависимость P_a вулканизатов от содержания исследуемых наполнителей. Видно, что введение наполнителей значительно повышает сопротивление резин раздиру и этот эффект особенно ярко проявляется в случае с ТНБ. Так, введение последних в эластомерную композицию на основе наирита КР-50, СКМС-30АРКМ и СКН-18 (60 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) приводит к увеличению P_a на 20-22%, 18-22 и 24-27% соответственно по сравнению с ННБ. Полученные данные подтверждают существенный вклад термообработки на прочностные показатели композитов.

В наполненных композициях с увеличением содержания наполнителя наблюдается повышение твердости и снижение эластичности по отскоку. Вероятно, это связано с тем, что с ростом степени наполнения смеси уменьшается относительное содержание каучуковой фазы, т.е. уменьшается эффективное количество упругого материала, что, в свою очередь, приводит к уменьшению эластичности и повышению твердости.

4. Исследование оптимального технологического процесса термообработки минеральных наполнителей

В данном разделе приводятся результаты исследований в разработке оптимального технологического процесса термообработки разработанных минеральных ингредиентов.

Результаты структурно и физико-химических исследований термообработанных минеральных наполнителей описаны выше.

На основе полученных результатов исследований разработан технологический процесс термообработки минеральных сырьевых ресурсов для получения высококачественных ингредиентов. Исследования показали, что наибольшее влияние на качество конечного продукта оказывают степень его измельчения, термообработка перерабатываемого материала при 1223-1373 К и последующая тонкая очистка материала на электромагнитном сепараторе.

Процесс обработки материала начинается с доизмельчения минеральных наполнителей до толщины помола 0,074 мм (каолина), далее они поступают в накопитель, а через транспортер подается в барабанный реактор. Затем данный материал постепенно перемещаясь к выходу, подвергается воздействию температуры, благодаря нагреванию удаляется молекулярная вода, происходят структурные изменения и оксиды металлов приобретают более высокую магнитную восприимчивость. Время термообработки материала во второй зоне при температуре 1223-1373 К от 40 до 60 мин. Обработанный материал по транспортеру поступает на электромагнитный сепаратор тонкой очистки, где в рабочей намагниченной среде оксиды металлов удерживаются, а модифицированный ингредиент попадает в емкость.

Получены минеральные наполнители имеющие высокую активность и дисперсность по сравнению с исходными (табл.6).

Таблица 6

Химический состав Ангреноского каолина после термообработки при 1273 К

Наименование показателей и содержание, %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	П.П.П.
52,62	44,81	0,63	0,31	0,40	0,31	0,02

Модификация поверхности частиц наполнителей дает возможность направленного регулирования комплекса свойств композиции за счет изменения концентрации и соотношения модификатора и наполнителя.

Влияние методов модификации минеральных наполнителей на технологические и технические свойства композиционных эластомерных материалов следует отметить, что различный характер влияния методов модификации на свойства композиции. Однако, введение минеральных наполнителей модифицированного полимеризационным методом в

эластомерную композицию ухудшает коэффициент теплового старения композитов по сравнению с другими методами. Это можно объяснить тем, что остаток закрепленного катализатора на поверхности частиц наполнителей ускоряет процесс старения вулканизатов при высоких температурах.

Результаты проведенных исследований показывают, что применение модифицированных минеральных наполнителей приводит к улучшению ряда свойств композиций, причем, наиболее технологичным и достаточно эффективным методом следует признать способ модификации наполнителей в процессе перед введением в резиновые смеси.

Процесс модификации минеральных наполнителей начинается с сушки при температуре 378-393 К на сушильном барабане до постоянного веса 2, далее высушенные наполнители поступают в накопитель, где через трубопровод подается в бункер модификатора. На модификаторе материал постепенно перемещается к выходу, происходит модификация, при этом, благодаря интенсивному перемешиванию материал приобретает однородную композицию. Обработанный материал по трубопроводу поступает на накопитель. С этого накопителя по необходимости распределяется по резиносмесителям.

5.Свойства разработанных композиционных эластомерных материалов с использованием АК

Выше приведенные исследования в модельных смесях, составленных на основании стандартного рецепта, имеющего в своем составе только матрицу, вулканизирующий агент и наполнитель показывают полную пригодность АК в качестве наполнителя для композиционных эластомерных материалов. Для окончательного заключения о возможности их применения необходимы проведение исследований в производственных рецептурах нами проведены исследования в производственных рецептурах. Производственное

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.

Таблица 7

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

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

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

Технологические и физико-механические свойства резиновых смесей
№ 7-50-2014С наполненных различным количеством АК на основе каучуков
СКИ-3 (50%), СКИ-30АРКМ (50%)

Наименование показателей	содержание наполнителей, масс. ч.			
	АК	СР	АК	СР
	СКИ-3		СКИ-30АРКМ	
	50	50	50	50
Пластичность, усл. ед.	0,29	0,29	0,24	0,21
Время вулканизация при 416К, мин	25	25	36	36
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

На основании проведенных исследований установлено, что композиции, содержащие ТНБ, по своим технологическим и физико-механическим свойствам не отличаются от композиции содержащих НБ до содержания 20 мас.ч. на 100 мас. ч. каучука.

Однако, при больших (≥ 20 мас.ч.) степенях наполнения между исследуемыми наполнителями проявляется заметное различие. Полученные данные показывают, что введение более 60 мас.ч. СР на 100 мас. ч. каучука приводит к заметному снижению пластичности и возрастанию вязкости резиновых смесей, чем в случае использования СР. В это же время физико-механические свойства вулканизатов, содержащих СР в два раза превышают соответствующие показатели резин, содержащих СР, что хорошо согласуется с результатами исследований модельных резин.

Термообработанный каолин можно использовать в качестве усиливающего наполнителя резин на основе каучуков общего и специального

назначения в место БС-30 и БС-50. Как видно из табл.7-8 она позволяет получать цветные резины на основе некристаллизирующихся каучуков, по прочностным свойствам, не уступающим резинам наполненных БС-50. Из-за повышенной адсорбционной способности и кислого характера ТНБ в резиновые смеси следует увеличить количества серы и ускорителей вулканизации вулканизации. Для уменьшения количества ускорителей вулканизации и вул-канизующих агентов в смесях, содержащих ТНБ, необходимо увеличить содержание активаторов.

Вулканизаты, содержащие ТНБ, по сравнению с вулканизатами с техническим углеродом имеют меньшие напряжения при удлинении и более высокую твердость, эластичность, и относительное удлинение.

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

Выводы по III главе

Таким образом, изучены технологические свойства наполненных эластомерных композиций с Ангренским каолином при этом показано, что минеральные наполнители по значению кажущейся энергии активации вязкого течения, повышению эффективной вязкости и снижению способности системы к накоплению энергии эластических деформаций.

Рассмотрены упруго-прочностные свойства наполненных вулканизатов и показано, что модифицированные алюмосиликатные наполнители проявляют эффективное действие в некристаллизирующемся каучуке, а модифицированный углерод по сумме эффектов воздействия находится на уровне полуусиливающих типов техуглеродов.

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

ВЫВОДЫ

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

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

- Рассмотрены упруго-прочностные свойства наполненных вулканизатов и показано, что модифицированные алюмосиликатные наполнители проявляют эффективное действие в некристаллизующемся каучуке, а модифицированный углерод по сумме эффектов воздействия находится на уровне полуусиливающих типов техуглеродов.

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

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

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

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном итогам социально-экономического развития страны в 2014 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2015 год
2. Негматов С.С. Композиционные материалы на основе неорганических и органических веществ.-Ташкент: Фан, 2004.-186 с.
3. Рашидова С.Ш. О концепции развития науки о полимерах // Международный симпозиум “Наука о полимерах на пороге XXI века”: Тез.докл.-Ташкент, 1999.- С.3-5.
4. Негматов С.С. Современное состояние и перспективы развития исследований в области композиционных материалов в Республике Узбекистан //Ж. ДАН, УзССР.- 2007. №3. С.3-21.
5. Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А. Негматов С.С. Новый ускоритель вулканизации для бутадиен-стирольный каучуков // Ж.Каучук и резина.- М.- 1997.- № 3.- С.46-48.
6. Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А.,Тиллаев С.К. Влияние азотсодержащего ускорителя на структурообразование и свойства вулканизатов.// Ж.Узбекский химический журнал. -1998.- № 4.-С.57-60.
7. Аминов Ш.С., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А., Негматов С.С. Изучение влияния оксидов переходных металлов на кинетику вулканизации резиновых смесей и свойства композитов.// Ж.Узбекский химический журнал.-1996.- № 6.- С.44-47.
8. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х., Махмудов А.А. Использование отходов производства фурановых смол в качестве пластификаторов в производстве ПВХ композиции.// Ж. ДАН Руз.- 1994.- № 6.- С.36-38.

9. 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.
10. 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.
11. Ибадуллаев А., Козлов А.А., Юсупбеков А.Х. О возможности использования комбинации вторичных волокон в качестве наполнителя в производстве композиционных эластомерных материалов.// Ж. Док. Акад. Наук РУз,1994.- №7.- С.28-30.
12. Хабибуллаев П.К. Композиты и современная технология. //Ж. Композиционные материалы.- 2000.- № 1.- С. 4-11.
13. 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.
14. Федюкин Д.Л. и др. Использование методов модификации для повышения качества каучуков и резин. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1984.-125 с.
15. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х. Исследование механизма образования поперечно-химических связей в вулканизатах, наполненных модифицированным углеродом: Сбор.науч.трудов Таш ХТИ.- Ташкент, вып.2.- 1993.- С.100-104.
16. Широкова Л.А., Слепцова С.А., Америк Ю.Б. Фотолиз серосодержащих полимеров: Высокомол.соед.-1990.- Серия А.- Т.32.- № 4.- С.855-859.

17. Negmatov S.S. Progressive technology of processing raw materials and industrial waster and their utilization to creat compozition material far ferios purposes. XVIII Ulusal Kimya Kongrese 5-9 temmur 2004 kars.
18. Тиллаев Р.С., Акбаров Х.И., Дюсебеков Б.Д. Физико-химические основы разработки новых антикоррозионных композиций на основе отходов хлопководства // Ж. Композиционные материалы.- 2000.- № 1.- С.46-48.
19. Самигов Н.А., Тулаганов А. Создание и исследование высокопрочных и химически стойких строительных композитов // Ж.Композиционные материалы.- 2000.- № 1.- С.74-77.
20. Yusupbekov A.KH., Ibadullaev A., Tadjibaeva G., Sultanov B., Yuldashev D. Modification of surface of mineral fillers with elastic aliricic chain polymers. // «Modern problems of polymers science». International research conferense abstracts of snort communications.- Tashkent, 1995.- P.82.
21. 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.
22. Негматов С.С., Юсупбеков А.Х., Мухамедов А.А., Абдурахманова Ш.Г., Абдуллаева Р.И., Искандарова М.И., Джумабаев А.Б., Лутфуллин К.Л., Негматов Н.С. Современное состояние и перспективы развития композиционного материаловедения в Узбекистане // Ж.Композиционные материалы.- 2001.- № 3.- С.6-10.
23. 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.

24. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х., Абдурашидов Т.Р., Горбунов В.А. Карбоксиреакционная способность углеродсодержащего вторичного сырья. ЖПХ, 1986.- №11.- С.2582 - 2585.
25. Ибадуллаев А. Исследование и разработка эффективной технологии получения высококачественного наполнителя кизилгия для композиционных эластомерных материалов // Ж.Композиционные материалы.- 2003г.- № 3.- С.35-38.
26. Негматов С.С., Ибадуллаев А., Салимсаков Ю.А., Лысенко А.М. Механо-химическая активация эффективный метод повышения эксплуатационных свойств и долговечности композиционных материалов // Ж. Композиционные материалы.- 2003г.- № 2.- 47 с.
27. Ибадуллаев А., Юсупов А.М., Негматов С.С., Таджибаева Г.С. Усиление эластомеров со структурно-химически модифицированным бентонитом // Ж. Композиционные материалы.- 2001.- №2.- С.47-49.
28. Ибадуллаев А. Физико-химическая модификация композиционных эластомерных материалов полифункционального назначения // Ж.Композиционные материалы.- 2000.- № 1.- С.48-50.
29. Ибадуллаев А., Исламов М.У., Негматов С.С. Свойства полимерных композиций, содержащих электропроводящие наполнители / Ж.Композиционные материалы.- 2002.- № 1.- С.22-25.
30. Ибадуллаев А., Негматов С.С., Мирзаолимов М.Р., Хайдаров И.Ю., Ибадуллаев У.М., Тешабаева Э.У. Влияние дисперсных наполнителей на вязкоупругие свойства не вулканизированных эластомеров // Ж. Композиционные материалы.- 2003г.- № 2.- 5 с.
31. Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х., Таджибаева Г.С. Новый алюмосиликатный наполнитель для резиновых смесей. // Тезисы докладов Первой Российской научно-практической конференции

- резинщиков. “Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее”, Москва, 1993.- 198 с.
32. Аминов Ш.С., Ибадуллаев А и др. Положительное решение о выдаче Патента РУз от 20.01.97. “Активатор резиновых смесей” по заявке, № 1 НДР 9601062. 1/ГФ от 30.12.95.
 33. Аминов Ш.С., Ибадуллаев А . Роль оксидов переходных металлов в процессе вулканизации эластомерной композиции //Конференция молодых ученых по химии и физике высокомолекулярных соединений: Тез.докл.- Ташкент, 1996.- 43 с.
 34. Аминов Ш.С., Ибадуллаев А., Юсупбеков А.Х. Изучение влияния активаторов на технологические свойства смесей. // IV Научно-теоретическая и техническая конференция ТашХТИ: Сб.тез.докл.- Ташкент,1995.- 21 с.
 35. Аминов Ш.С.,Ибадуллаев С., Юсупбеков А.Х. Резиновая смесь. // Патент РУз. Бюллетень № 3.- № 3798.- 1996.
 36. Аминов Ш.С.,Ибадуллаев С., Юсупбеков А.Х. Эластомерная композиция. // Патент РУз Бюллетень № 3.- № 3795.-1996.
 37. Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А., Аминов Ш.С. Ускоритель вулканизации резиновых смесей. // Патент РУз № 2180/1 от 20.05.96. Бюллетень изобретений 1996, № 3.-70 с.
 38. Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А., Негматов Н.С. и др. Патент РУз № 3582/1 от 29.11.95. Эластомерная композиция. Бюл. Изобретений 1996, № 2.- С.61-62.
 39. Юсупбеков А.Х., Аминов Ш., Ибадуллаев А., Юлдашев Д.Я. Патент РУз № 9500603/1 от 08.07.96. Эластомерная композиция. Бюл. изобретений 1996, № 3.- 70 с.

40. Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А., Тиллаев С.К. Влияние азотсодержащего ускорителя на кинетику вулканизации эластомеров // 5 Научно-техническая и теоретическая конференция ТашХТИ: -Ташкент, 1996.- 141 с.
41. Юлдашев Д.Я., Юсупбеков А.Х., Ибадуллаев А., Тиллаев С.К., Салимсаков Ю.А. Влияние ускорителя вулканизации на технологические свойства эластомерных композиций // Материалы Республиканской научно-технической конференции “Композиционные материалы и их применение”: -Ташкент, 1994.- С.138-140.
42. Юсупбеков А.Х., Юлдашев Д.Я., Ибадуллаев А., Аминов Ш. Механохимические процессы протекающие при смешении полимеров с наполнителями. // Материалы Международного симпозиума по механохимии.- Ташкент, 1995.- С.221-222.
43. Ибадуллаев А., Негматов Н.С. Влияние поверхностной модификации вулканизатов на их технические и фрикционные свойства //Ж.Композиционные материалы.- 2002.- №1.- С.41-44.

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

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

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Арапбаева С., Вапаев М., Тешабаева Э.У., Ибодуллаев А. Влияние добавок минеральных наполнителей на расход стабилизаторов в резинах. “Кимё ва озиқ-овқат саноатлари ҳамда нефт-газ қайта ишлашнинг инновацион технологияларини долзврб муаммолари” илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. Тошкент 2014 й.
2. Нуркулов Ф.Н., Бекназаров Х.С., Соттикулов Э.С., Арапбаева С.Б., Тешабаева Э.У. Новый золоуносный наполнитель резиновых смесей. “Кимё ва озиқ-овқат саноатлари ҳамда нефт-газ қайта ишлашнинг инновацион технологияларини долзарб муаммолари” илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. Тошкент 2014 й.
3. Арапбаева С., Соттикулов Э., Тешабаева Э. Исследованиу ангренского каолина на технологичкские свойства резиновых смесей. “Умидли кимёгарлар-2015” ёш олимлар, магистрантлар ва бакалавриат талабаларини XXIV илмий техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. Тошкент 2015 й.

ПРИЛОЖЕНИЕ