И.И. Осовская, Е.В. Савина,

В.Е. Левич

Эластомеры

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**
ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

И.И. Осовская, Е.В. Савина, В.Е. Левич

Эластомеры

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2016

УДК 541.64
ББК 35.71я 7
О 352

Осовская И.И., Савина Е.В., Левич В.Е. Эластомеры: учебное пособие/ВШТЭСПбГУТД. СПб., 2016. – 126 с. ISBN 978-5-91646-085-8

Учебное пособие содержит основные сведения о природных и синтетических каучуках и их применение в композициях резиновых смесях. Особое внимание уделено получению, свойствам и применению фтор - и хлоркаучуков, в связи с их универсальными свойствами и широким использованием в последнее время.

Рекомендовано для магистрантов, обучающихся по направлению подготовки 18.04.01 и бакалавров по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» по профилю «Технология и переработка полимеров».

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. кафедры органической химии СПбГТУРП Тришин Ю.Г.; д-р. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений АН, проф. Бронников С.В.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

Редактор и техн. редактор Л.Я. Титова Темплан 2016, поз. 3

Подп. к печати 03.02.2016/ Формат 60х84/16. Бумага тип №1. Печать офсетная. 8,0 уч.-изд.л.; 8,0 печ.л. Тираж 50 экз. Изд. № 3. Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПДТ, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4

ISBN 978-5-91646-085-8

© Высшая школа СПбГУПДТ, 2016
© Осовская И.И., Савина Е.В., Левич В.Е., 2016

Оглавление

Предисловие……..……5

Введение…….……6

1. Получение, свойства и применение каучуков..……...9

1.1. Натуральный каучук……9

1.2. Синтетические каучуки……..12

1.3. Каучуки специального назначения……...14

1.3.1. Бутилкаучук……14

1.3.2. Полихлоропрен……19

1.3.3. Хлоркаучук……...24

1.3.4. Уретановые каучуки……42

1.3.5. Фторкаучуки……44

1.3.6. Перфторкаучуки……..48

2. Коррозия эластомеров……51

3. Технологические процессы получения резиновых смесей……..63

3.1. Компоненты резин……..63

3.2. Технологический процесс получения резиновой смеси..……...73

3.3. Испытание резиновых смесей……...85

3.3.1. Определение вулканизационных характеристик на вулкаметре……90

3.3.2. Определение вязкости и способности к преждевременной вулканизации……93

3.3.3. Определение твердости резин……95

3.3.4. Определение предела прочности при разрыве, относительного и остаточного удлинений……..96

3.3.5. Определение релаксации напряжения при сжатии……100

3.3.6. Определение относительной остаточной деформации при постоянном сжатии……..102

3.3.7. Определение температурного предела хрупкости резин……..104

3.3.8. Определение морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия……...105

3.3.9. Испытание на стойкость в ненапряженном состоянии
к воздействию жидких агрессивных сред……106
4. Экологические аспекты технологии получения резин и резино-технических изделий……109
5. Лабораторные работы……..113
5.1. Исследование механизма процесса набухания каучуков……113
5.2. Определение двойных связей в каучуке……114
5.3. Получение резинового клея……115
5.4. Определение летучести и влажности……116
5.5. Определение влагопоглощения паров воды……..117
5.6. Определение плотности……...117
5.7. Определение зольности……...119
5.8. Пленкообразующая способность……120
5.9. Стойкость каучука к воздействию агрессивных сред……...121
Заключение……122
Библиографический список……123
Приложение. Экологические нормативы……126

Предисловие

Учебное пособие «Эластомеры» призвано помочь студентам и аспирантам ответить на ряд теоретических и практических вопросов, возникающих при изучении и на практике получения и применения эластомеров. Настоящее пособие обобщает материал по свойствам и производству эластомеров (каучуки и резины) с акцентом на новейшие технологии получения хлоркаучука. Отдельно хотим донести до наших читателей то, какое внимание необходимо уделять научно-исследовательской деятельности. Учебное пособие может стать полезным источником информации в области производства и переработки эластомерных материалов.

Введение

Эластомеры – это полимеры, способные к большим обратимым высокоэластическим деформациям в широком диапазоне температур (от -60 до + 200 ^{0}С. Типичные представители эластомеров – каучуки и резины на их основе. Производство и переработка эластомерных материалов и в XXI веке остается одной из наиболее интенсивно развивающихся областей науки и промышленности, целью которой является получение материалов, готовых работать как в бытовых, так и в экстремальных условиях. Существует множество видов каучуков: натуральный каучук (НК), синтетический полиизопрен (СКИ), бутилкаучук, полихлоропрен, хлоркаучук (ХК), фторкаучук и т.д. На сегодняшний день самый большой объем производства имеет НК и СКИ. Из них делают автомобильные покрышки, резиновые прокладки, на его основе получают некоторые клея и производят множество каучуков специального назначения.

Особый интерес вызывают уникальные свойства хлор- и фторорганических производных, позволяющие использовать их в качестве стойких пластмасс и покрытий, клеев, хладагентов, нестареющих масел, на долгие годы предопределил пути развития этой области органической химии. В связи с этим в пособии сделан акцент на свойства и получение фтор - и хлоркаучуков.

Исследование этой группы веществ, помимо практического, представляет еще и значительный теоретический интерес, поскольку атомы фтора и хлора оказывают существенное влияние на структуру макромолекул и придают конечным продуктам ранее неизвестные и нехарактерные свойства. В настоящее время проявляется повышенный интерес ученых к полифункциональным хлор- и фторсодержащим соединениям, использование которых может решить многие задачи современной промышленности. Нахождение взаимосвязи между микроструктурой фторэластомера и его физико-механическими

характеристиками, проявляющимися в свойствах вулканизатов, имеет большое практическое значение.

Класс фторполимеров включает самые разнообразные по свойствам продукты: жесткие пластики; эластомеры и эластопласты, нерастворимые и ненабухающие полимеры и полимеры, легко растворимые в обычных растворителях; волокна с прочностью, превосходящей прочность высоколегированной стали; коррозионные покрытия, стойкие к атмосферным воздействиям; пленки с уникальными диэлектрическими свойствами и пленки, выдерживающие температуру жидкого водорода; каучуки, способные работать в особо жестких условиях.

Фторполимеры обладают уникальным сочетанием свойств, которые обеспечивают возможность создания эластичных материалов на их основе, способных выдержать жесткие условия эксплуатации. С точки зрения наукоемкости и практической значимости представляют интерес сополимеры с перфторированными виниловыми или перфтораллиловыми эфирами. Причем перфторвиниловые эфиры являются промышленным продуктом, известным около трех десятилетий, тогда как перфтораллиловые до сих пор не получили широкого распространения, поэтому остаются наукоемким материалом, достоинства которого, возможно, не до конца раскрыты.

Уникальные свойства хлоркаучука послужили для производства многих покрытий: химостойких, атмосферостойких, необрастающих и дорожных красок, антикоррозионных и огнеупорных покрытий, различных грунтовок и т.д. Также хлоркаучуки применяются в полиграфии и производстве клеев.

Особый научный интерес представляют смеси ХК с другими каучуками, такими как хлоропрен, фторкаучуки, бутадиен-нитрильные каучуки и др., с целью получения материалов, обладающими свойствами обоих материалов. Кроме того, производство хлоркаучука и его рынок в РФ практически не развит. Хотя при проведении предварительного

маркетинга среди производителей лаков и красок, как наиболее крупных его потребителей, на специализированных выставках по лакокрасочным материалам (ЛКМ) интерес к его применению был подтвержден рядом производителей ЛКМ, особенно – для промышленных лакокрасочных материалов.

Чрезвычайно актуально важной задачей является разработка методов получения функциональных мономеров, хлор - и фторэластомеров и вулканизатов на их основе, способных к эксплуатации в экстремальных условиях.

1. Получение, свойства и применение каучуков

1.1. Натуральный каучук

Знакомство европейцев с каучуком состоялось в 1540 году, когда испанские завоеватели высадились на берегах Южной Америки в поисках страны золота — Эльдорадо. Именно тогда они узнали о белом древесном соке - «као учу» - «слезах дерева». Им аборигены пропитывали свои одеяла, чтобы защититься от дождя. Этот сок, когда его держали над огнем, становился густым, как смола. Но «первооткрывателям» не суждено было вернуться и о каучуке забыли. Лишь спустя 200 лет начались его крупные поставки в Европу и первые серьезные исследования.

Основным источником получения натурального каучука (НК) является млечный сок каучуконосных растений – латекс. Он представляет собой водную дисперсию каучука, содержание которого доходит до 40%. Каучук в латексе находится в виде мельчайших частиц шарообразной или грушевидной формы - глобул. Размеры глобул неодинаковы, они имеют диаметр от 0,05 до 3 мкм. В 1 грамме 40%-го латекса содержится около $5*10^{15}$ частиц каучука со средним размером около 0,26 мкм. Вся масса частиц находится в броуновском движении. Внутреннюю часть глобулы составляет углеводород каучука. Наружный (адсорбционный) защитный слой содержит природные белки (протеины), липиды и мыла жирных кислот.

Промышленное применение натурального каучука в Европе началось в первой половине XIX в. Вначале изготовляли прорезиненные ткани с применением растворов каучука в органическом растворителе (сольвент-нафте, Ч.Макинтош, 1823 г.). Однако по прочности и долговечности такие изделия были малопригодны для практических целей, поскольку натуральный каучук сохранял свою эластичность лишь при комнатной температуре. После открытия Гудьером в 1839 г. процесса вулканизации, обеспечивающего перевод термопластичного липкого малопрочного каучука в высокоэластичную прочную резину, его

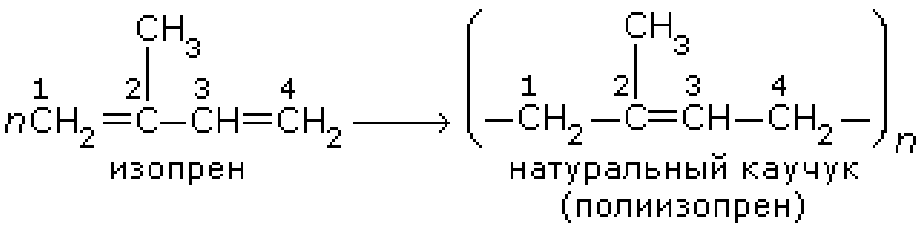
применение для производства различных изделий во всех развитых странах резко возросло.

В России резиновая промышленность возникла еще до открытия процесса вулканизации, а с восьмидесятых годов XIX столетия, когда началось строительство ряда крупных резиновых заводов: "Треугольник", "Каучук" и др. В начале XX в. вследствие быстрого развития техники резко возросла потребность в каучуке, области применения которого все больше расширялись. Это побудило исследователей заняться изысканием методов получения синтетического каучука. Огромное значение для решения этого вопроса имели работы М. Фарадея, Г. Вильямса, Г. Бушарда, посвященные установлению химической структуры натурального каучука.

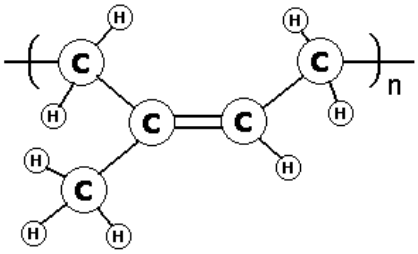
В настоящее время производство натурального каучука превышает 6 млн. т. в год. Практически весь латекс получают с плантаций бразильской гевеи, расположенных главным образом в тропической Юго-Восточной Азии.

Строение и свойства натурального каучука. В состав каучука входят: углеводород каучука (основная часть), влага, вещества ацетонового экстракта, азотсодержащие вещества (главным образом протеины), зола (неорганические вещества). Содержание этих веществ в каучуках колеблется в широких пределах в зависимости от многих причин, наибольшее значение из которых имеет способ приготовления каучука.

Основные свойства технического каучука определяются наличием в нем высокомолекулярного углеводорода состава $(C_5H_8)_n$.



Каучук из гевеи полностью является 1,4-цис-изомером:



В свежем каучуке имеются также альдегидные группы, количество которых значительно колеблется в зависимости от происхождения каучука; они вызывают сильное структурирование и увеличение вязкости каучука при хранении.

В результате многократно повторяющихся замораживаний изменений физических и химических свойств каучука не отмечается. При длительном хранении при температуре ниже 10°С каучук кристаллизуется. Максимальная скорость его кристаллизации наблюдается при -25 °С.

В каучуках, получаемых испарением воды из латекса, остается значительная часть водорастворимых веществ и содержание белков больше, чем в каучуках, полученных коагуляцией; вследствие присутствия гигроскопических веществ эти каучуки всегда содержат большее количество влаги.

Области применения. Натуральный каучук — единственный несинтетический эластомер, нашедший широкое применение, хотя продолжаются исследования возможностей применения некоторых его разновидностей, таких как гваюла, в шинах и других изделиях.

Высокая когезионная прочность и клейкость являются двумя важнейшими свойствами натурального каучука. Когезионная прочность позволяет невулканизованным изделиям, таким как шина, сохранять свою форму во время сборки и хранения перед вулканизацией, тогда как клейкость полезна тогда, когда идет сборка различных деталей шины. Как правило, из натурального каучука могут производиться изделия с твердостью между 30 и 95 единиц по Шору.

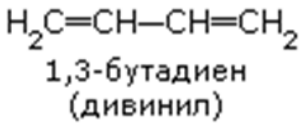
Сочетание хороших технологических свойств резиновых смесей с комплексом ценных технических свойств вулканизатов обусловило широкое применение НК как самостоятельно, так и в комбинации с другими каучуками для производства автомобильных шин и разнообразных резиновых технических изделий (амортизаторов, прокладок, уплотнителей и других деталей). На основе НК изготовляют клеи, эбониты, губчатые изделия. Важные области применения НК - резиновые изделия санитарии, медицинского, пищевого, бытового и спортивного назначения.

Благодаря исследованиям, позволившим установить зависимость между способом получения и молекулярной структурой, между молекулярными параметрами и физическими, физико-механическими и технологическими свойствами полимеров, созданы предпосылки для осуществления направленного синтеза эластомеров с заданным комплексом свойств.

1.2. Синтетические каучуки

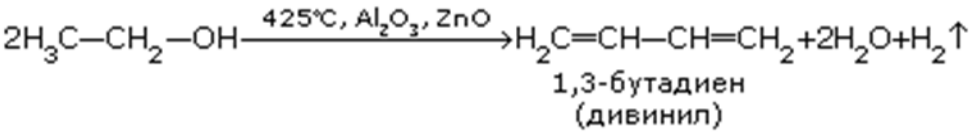
Представляют собой синтетические полимеры, способные перерабатываться в резину путем вулканизации. Составляют основную массу эластомеров.

Поскольку натуральный каучук — полимер диенового углеводорода, то для получения синтетического каучука первоначально ученые также воспользовалисьдиеновым углеводородом, только более простым и доступным — бутадиеном:



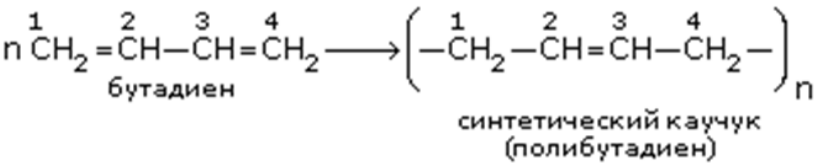
1,3-бутадиен
(дивинил)

Сырьём для получения бутадиена служит этиловый спирт. Получение бутадиена основано на реакциях дегидрирования и дегидратации спирта. Эти реакции идут одновременно при пропускании паров спирта над смесью соответствующих катализаторов:



Бутадиен очищают от непрореагировавшего этилового спирта, многочисленных побочных продуктов и подвергают полимеризации.

Для того чтобы заставить молекулу мономера соединиться друг с другом, их необходимо предварительно возбудить, то есть привести их в такое состояние, когда они становятся способными, в результате раскрытия двойных связей, к взаимному присоединению. Это требует затраты определённого количества энергии или участия катализатора.



В качестве катализатора полимеризации 1,3-бутадиена первоначально был выбран металлический натрий (метод академика С.В. Лебедева). Для избирательного или, так называемого, стереоспецифического цис-1,4-присоединения в настоящее время используют металлорганические катализаторы (например, бутил-литий C_4H_9Li, катализаторы на основе комплексных соединений титана, кобальта, никеля, неодима).

Отличительной особенностью процесса полимеризации является то, что при этом молекулы исходного вещества или веществ соединяются между собой с образованием полимера, не выделяя при этом каких-либо других веществ.

Виды синтетических каучуков. Общепринятой считается классификация по областям применения:

1) каучуки общего назначения – применяемые в массовом производстве изделий, в которых реализуется основное свойство резины — эластичность (шины, транспортерные ленты, резиновая обувь и др.);

2) каучуки специального назначения – применяемые в производстве изделий, которые наряду с эластичностью должны обладать стойкостью к воздействию различных агентов (растворителей, кислот, щелочей и др.), тепло– и морозостойкостью или другими уникальными свойствами.

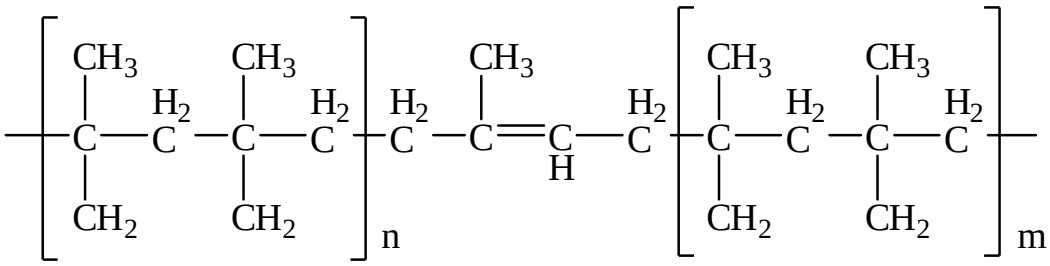
Все известные в настоящее время каучуки являются полимерами – высокомолекулярными соединениями с повторяющимися одной или несколькими структурными единицами (звеньями). Поведение и свойства каучуков определяются в основном строением, химическим составом, молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением и взаимным расположением макромолекул.

Эластомеры специального назначения очень важны для резиновой промышленности. Они придают резинам уникальные свойства, которые не могут обеспечить каучуки общего назначения.

1.3. Каучуки специального назначения

1.3.1. Бутилкаучук

Представляет собой сополимер метилпропена с 2-метил-1,3-бутадиеном (или изобутилена и изопрена). Соотношение изопрена и изобутилена определяет непредельность полимера. Под непредельностью бутилкаучука понимается выраженное в % (мол.) количество изопреновых звеньев, приходящихся на 100 звеньев сополимера. Непредельность каучука составляет 0,6-3,0 мол. %.



Структура и физические свойства каучука. Макромолекулы бутилкаучука имеют линейное строение; распределение звеньев изопрена, присоединенных преимущественно в положениях 1,4, носит

статистический характер. Молекулярная масса каучука (200-700)*10^3 (по Флори). Бутилкаучук не содержит геля, растворяется в алифатических и ароматических углеводородах, кристаллизуется только при больших растяжениях (>500%). Основные физические характеристики каучука приведены ниже:

Таблица 1.1. Физические характеристики бутилкаучука

Характеристики	Значения
Плотность, г/см^3	0,920
Температура стеклования, ^{0}C	-69
n_D^{25}	1.5078-1.5081
Плотность энергии когезии, МДж/м^3	270
Удельная теплоемкость, кДж/(кг*К)	1,94
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м*К)	0,091
Газопроницаемость, м^2/(Па*с)	
H_2	54,3*10^{-18}
O_2	9,77*10^{-18}
N_2	2.44*10^{-18}
ε (50МГц)	2,2-2,3
tgδ (50МГц)	(3-9)*10^{-4}

Малая ненасыщенность бутилкаучука обусловливает его высокую тепло-, свето- и озоностойкость, а также устойчивость к действию многих агрессивных сред - щелочей, кислот, спиртов, кетонов, растительных и животных жиров, перекиси водорода и др. По стойкости к комбинированному действию света и озона бутилкаучук существенно превосходит такие высоконенасыщенные каучуки, как НК, СКИ и бутадиеновые каучуки. Ионизирующие излучения вызывают деструкцию бутилкаучука. При необходимости его стабилизации используют небольшие количества обычных антиоксидантов. Отличительная

особенность бутилкаучука - исключительно низкая воздухо- и паропроницаемость.

Получение каучука. Бутилкаучук ведет свое начало с работ Горянова и Бутлерова, которые обнаружили, что маслянистые гомополимеры изобутилена получаются в присутствии трехфтористого бора.

Бутилкаучук синтезируют катионной сополимеризацией мономеров при температурах от — 80 до — 95 °С в среде метил- или этилхлорида, не растворяющих полимер, или в алифатических углеводородах, например изопентане. Катализаторы полимеризации - $A1C1_3$, протонированные комплексы этилалюминийсесквихлорида $(C_2H_5)_3A1_2C1_3$ и др. Для охлаждения реакционной смеси применяют жидкий этилен, который подают в рубашку или змеевики реактора. Каучук выделяют из взвеси или раствора в водном дегазаторе в присутствии антиагломерпрующего агента (обычно стеарата Са). Сушку каучука осуществляют в червячных или конвейерных сушилках. Товарная форма бутилкаучука - брикеты.

Технологические свойства каучука. Вязкость каучука по Муни (100С) составляет обычно 45-75. Наиболее распространен высокомолекулярный тип с вязкостью 75. Бутилкаучук не пластицируется при механической обработке. Из-за низкой непредельности, обусловливающей небольшую скорость его вулканизации, он непригоден для использования в смесях с высоконенасыщенными каучуками. Бутилкаучук технологически совместим с двойным и тройным этилен-пропиленовыми каучуками, полиизобутиленом, хлоропреновым каучуком, сополимеромизобутилена со стиролом, полиэтиленом, полипропиленом.

Рецептура резиновых смесей. Перерабатывают бутилкаучук на обычном оборудовании резиновых заводов (резиносмесителях, вальцах, каландрах, экструдерах), изделия вулканизуют при 140-180 °С в прессах, специальных агрегатах, котлах. Для вулканизации бутилкаучука применяют серу или органические полисульфиды в сочетании с высокоактивными ускорителями (например, тиурамдисульфидами) и ZnO,

n-хинондиоксим в присутствии окислителей (напр., PbO_2), алкилфенолоформальд. смолы в присутствии хлорсодержащих активаторов (например, хлорсульфополиэтилен, гексахлор-n-ксилол). Скорость и степень вулканизации бутилкаучука тем больше, чем выше его непредельность. Наполнителями резиновых смесей на основе бутилкаучука служат технический углерод (сажа), неактивные минеральные наполнители (мел, каолин и др.), высокодисперсный SiO_2, их смеси (50-70 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука). В качестве пластификаторов используют только насыщенныые соединения (например, нафтеновые и парафиновые масла, низкомолекулярны1 полиэтилен), так как ненасыщенные пластификаторы замедляют вулканизацию каучука.

Свойства вулканизатов. Механические характеристики вулканизатов бутилкаучука в значительной степени определяются его ненасыщенностью: с ее увеличением повышаются напряжение при заданном удлинении и твердость резин, снижаются их прочность при растяжении (особенно ненаполненных резин) и относительное удлинение, несколько ухудшаются демпфирующие свойства. Недостатки вулканизатов - низкая эластичность при обычных температурах, высокие остаточные деформации, большое теплообразование при динамических нагрузках.

Таблица 1.2. Свойства ненаполненноного и наполненного вулканизатов бутилкаучука с ненасыщенностью 1,6 мол. % и вязкостью по Муни 75

Показатель	Ненаполненный вулканизат	Наполненный вулканизат
1	2	3
Напряжение при удлинении 400%, МПа	1,2	9
$\sigma_{раст}$, МПа	23	22

1	2	3
Относит. удлинение, %	950	750
Остаточное удлинение, %	15	50
Сопротивление раздиру, кН/м	9	85
Эластичность по отскоку,%	11	10
Твердость по ТМ-2	30	65
Температура хрупкости, ^{0}С	ок. -55	ок. -48
Электрич. прочность, МВ/м	16-24	-

Применение каучука. Бутилкаучук применяют в производстве автомобильных камер, теплостойких деталей вулканизационного оборудования (например, варочных камер и диафрагм форматоров-вулканизаторов), многих РТИ (паропроводных рукавов, теплостойких конвейерных лент, прорезиненных тканей и др.). На основе бутилкаучука изготовляют изоляцию кабелей высокого и низкого напряжения, гуммировочные покрытия хим. аппаратуры, кровельные покрытия, детали доильных аппаратов, некоторые изделия медицинского назначения и др. Мировое производство каучука около 500 тыс. т/год (1984).

Модификации каучука. Наряду с бутилкаучуком в промышленных масштабах выпускают ряд его модификаций: продукты прямого галогенирования - хлорбутилкаучук и бромбутилкаучук; жидкие бутил- и хлорбутилкаучук; структурированный бутилкаучук; искусственный латекс бутилкаучука.

Хлор- и бромбутилкаучук содержат соотв. 1,1-1,3 % Cl или 2-3 % Br, присоединенных главным образом в α-положение к двойным связям изопреновых звеньев макромолекулы. Подвижные в аллильном положении атомы галогена способны участвовать в вулканизации (в т. ч. с использованием в качестве вулканизующего агента ZnO). Это обусловливает повышенную скорость вулканизации, особенно бромбутилкаучука, благодаря чему возможна их совулканизация с НК и высоконенасыщенными СК. Вулканизаты галогенированного

бутилкаучука имеют повышенную теплостойкость. Хлор- и бромбутилкаучуки применяют для изготовления внутреннего слоя бескамерных автошин, атмосферостойких боковин радиальных шин, теплостойких автомобильных камер, конвейерных лент, рукавов, изделий медицинского назначения, клеев, промежуточных прослоек для крепления резины к металлу и резин из бутилкаучука к резинам на основе других каучуков. Мировое производство этих каучуков около 100 тыс. т/год (1981).

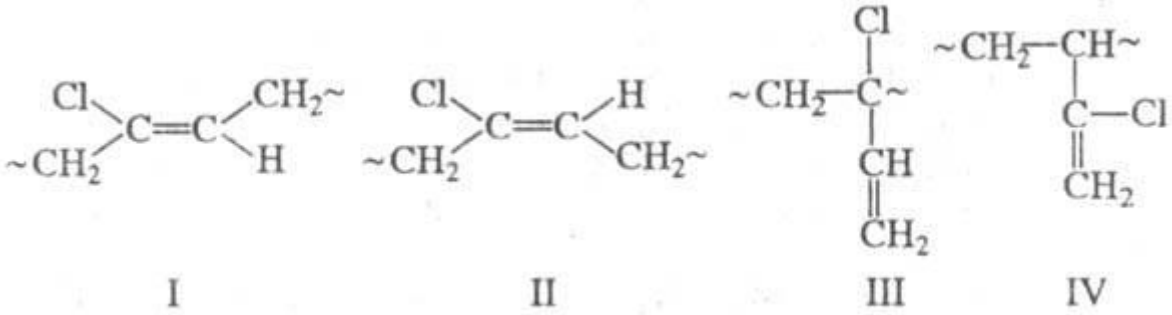
Жидкие бутилкаучук (ненасыщенность 4-5 мол. %, мол. м. по Флори (20-45)*10^3) и хлорбутилкаучук (2-5% Cl) - основа герметиков, используемых для изоляции стыков и заполнения щелей в строительных конструкциях и гидромелиоративных сооружениях. По устойчивости к проникновению водяных паров такие герметики превосходят уретановые, полисульфидные и кремнийорганические в 20 раз. Эти каучуки применяют также для обкладки разичных емкостей, изоляции кабелей и др. Объем их производства в развитых западных странах около 3 тыс. т/год (1983).

Сшитый (структурированный) бутилкаучук, получаемый сополимеризацией изобутилена, изопрена и 0,3-4,0 % дивинилбензола или другого сшивающего агента, содержит 50-80 % геля. Он обладает меньшей, чем обычный бутилкаучук, хладотекучестью, что обеспечивает лучшее сохранение формы профилирующих заготовок при их хранении и неформовой вулканизации. Для вулканизации сшитого каучука млжет быть использованы органические пероксиды. Применяют его как добавку к неструктурированному бутилкаучуку для улучшения каркасности и внешней поверхности резиновых заготовок.

1.3.2. Полихлоропрен

Хлоропреновые каучуки (полихлоропрены, наириты, неопрены, байпрены, бутахлоры, скайпрены), продукты гомо- и сополимеризации хлоропрена. Выпускают главным образом высокомолекулярные гомополимеры хлоропрена и его сополимеры с 3-10 % дихлорбутадиена.

Структура и свойства каучуков. Звенья хлоропрена в макромолекуле хлоропреновых каучуков имеют конфигурации 1,4-транс (I, 88-92%), 1,4-цис (II, 7-12 %), 1,2 (III, 4,5 %) и 3,4 (IV, 1 %).



I II III IV

Вследствие регулярности строения хлоропреновые каучуки склонны к кристаллизации (сополимеры менее склонны, чем гомополимеры). Среднемассовая молекулярная масса (M_w) - 100-500 тыс.; индекс полидисперсности (M_w/M_n) = 1,5-3,0 (M_n - среднечисловая молекулярная масса); плотность 1,20-1,15 г/см^3 (25 °С), температура стеклования от - 40 до -43 °С; плотность энергии когезии 342-390 МДж/м^3. Растворяется в $CHC1_3$, кетонах, этилацетате, смесях растворителей (например, метилэтилкетон-толуол), набухают в алифатических углеводородах. Хлоропреновые каучуки достаточно стойки к воздействию O_2, солнечного света, с O_3 образуют полимерные пероксиды, под действием ионизирующих излучений структурируются. При нагревании до 170 °С интенсивно выделяют HC1. Стабилизируют хлоропреновые каучуки антиоксидантами аминного или фенольного типа (1-3 % от массы каучука).

Получение каучуков. Основной промышленный способ - эмульсионная полимеризация в водной фазе при 40 °С, протекающая по радикальному механизму. Эмульгаторы - алкилсульфонаты или канифольные мыла, регуляторы молекулярной массы- S, тиурамдисульфиды, тиолы (меркаптаны). Инициатор полимеризации главным образом $K_2S_2O_7$. Макромолекулы хлоропренового каучука, получаемого в присутствии серы, имеют строение

где n = 100 - 1000, x = 2 — 8.

При достижении необходимой степени превращения мономеров (65-75 %) в латекс вводят эмульсии или растворы тиурамдисульфидов (например, тетраэтилтиурамдисульфида) и антиоксиданта и выдерживают несколько часов при 25 °С для созревания латекса. При получении хлоропреновых каучуков, регулированных тиолами (например, трет-додецилтиолом), в латекс добавляют только антиоксидант; стадия созревания в этом случае исключается. После отгонки непрореагировавших мономеров каучук коагулируют вымораживанием на барабанах, промывают водой и сушат.

Цвет хлоропреновых каучуков от светло-янтарного до темно-желтого, содержание примесей (остатков эмульгаторов, влаги и др.) до 5 % по массе; основная форма выпуска - гранулы. Производят также жидкие хлоропреновые каучуки и латексы.

Технологические характеристики каучуков. Вязкость хлоропреновых каучуков по Муни (100 °С) может достигать 35-75 и более. Перерабатывают хлоропреновые каучуки на обычном оборудовании резиновых заводов (вальцах, смесителях, каландрах, экструдерах); изделия вулканизуют при 140-160 °С в прессах, котлах и др. Хлоропреновые каучуки технологически совместимы с другими каучуками, напр. бутадиен-нитрильными, бутадиен-стирольными, бутадиеновыми, изопреновыми, НК, а также с реакто- и термопластами. Перед изготовлением резиновых смесей гомополимеры хлоропрена декристаллизуют в распарочных камерах при 60-70 ^{0}С в течение 4-6 ч или пластицируют. Для вулканизации хлоропреновых каучуков применяют главным образом ZnO (2-5 мас. %), MgO (2-10 мас. %), ускоритель вулканизации - 2-меркаптоимидазолин; для хлоропреновых каучуков меркаптанового регулирования - смесь серы, дифенилгуанидина и тетраметилтиурамдисульфида. Наполнители резиновых смесей –

технический углерод, мел, каолин и др. Пластификаторы - главным образом сложные эфиры (фталаты, себацинаты), а также канифоль, кумароно-инденовые и феноло-формальдегидные смолы. Общее содержание ингредиентов 50-150 мас. ч. на 100 мас. % каучука.

Свойства вулканизатов. Свойства резин на основе хлоропреновых каучуков определяются способом регулирования молекулярной массы. Резины на основе хлоропреновых каучуков масло-, бензо-, озоно-, свето-, тепло- и огнестойки, сравнительно стойки в некоторых кислотах (H_3BO_3, HC1, разб. H_2SO_4), щелочах; под действием HNO_3, конц. H_2SO_4, CS_2, SO_3, H_2O_2 разрушаются. Пригодны для эксплуатации при температурах от -40 до 110 °С, кратковременно до 140 С.

Таблица 1.3. Свойства резин на основе хлоропреновых каучуков*

Показатель	Ненаполненные резины		Наполненные резины**	
	сера	тиол***	сера	тиол***
Напряжение при удлинении 300%, МПа	1,0-1,5	1,9-2,3	8,5-9,5	17-18
$\sigma_{раст.}$,МПа	24-28	21-23	15-17	19-22
Относит. удлинение, %	880-11000	780-900	450-550	450-550
Сопротивление раздиру, кН/м (20 °С)	30-45	25-35	55-70	55-65
Эластичность по отскоку, %	40-42	40-42	32-35	38-40
Твердость по Шору, А	45-50	37-42	63-70	60-65
Температура хрупкости, ^{o}С	-37	-37	-37	-37
Остаточная деформация при сжатии на 20% (120 ч, 100 °С), %	80-90	35-40	80-85	45-53
Коэффициент теплового старения (120 ч, 100 °С) по $\sigma_{раст.}$	0,80-0,85	0,85-0,92	0,90-0,95	0,90-0,94
по относительному удлинению	0,72-0,78	0,78-0,86	0,73-0,77	0,78-0,86
Изменение массы при набухании в смеси изооктан: толуол (7:3 по объему) в течение 24 ч, %	50-50	50-60	35-40	35-40

*Состав смеси (мас. ч.): каучук - 100; ZnO 0-7; MgO - 5; вулканизация 30 мин при 143 °С. **Наполнитель – технический углерод (40 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука). ***Ускорители (мас. ч.): сера - 1,0; дифенилгуанидин - 1,0; гетраметнлтиурамдисульфид - 1,0 на 100 мас. ч. каучука.

Газопроницаемость резин из хлоропреновых каучуков ниже, чем резин из неполярных каучуков (изопреновых, бутадиеновых); коэффициент газопроницаемости различных газов ($м^2$/(Па х с); 60 °С) для ненаполненных резин составляет соотв. $30,6*10^{-18}$ (O_2); $12,2*10^{-18}$ (N_2); $256*10^{-18}$ (CO_2); $133*10^{-18}$ (H_2), $214*10^{-18}$ (He). Коэффициент объемного расширения резин из хлоропреновых каучуков $6*10^{-4}$ $К^{-1}$, коэффициент теплопроводности 0,19Вт/(м*К), удельная теплоемкость 2,18 кДж/(кг*К), электрическая проводимость $4,4*10^{-10}$ – $6*10^{-12}$ Ом*см. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе не поддерживают горение.

Применение хлоропреновых каучуков. Хлоропреновые каучуки используют в производстве разнообразных изделий и деталей, эксплуатируемых в контакте с агрессивными средами, например уплотнителей, шлангов, рукавов, ремней, прорезиненных тканей, защитных оболочек кабелей, как основу адгезивов; жидкие хлоропреновые каучуки - для получения антикоррозионных покрытий, как пластификаторы. Объем мирового производства св. 330 тыс. т в год (1989).

1.3.3. Хлоркаучук

Структура и свойства. Хлоркаучук представляет собой хлорированный натуральный или синтетический изопреновый каучук с содержанием хлора не менее 64,5 %. Различные типы ХК марки «Пергут» нашли широкое применение в качестве связующего для лаков и красок, используемых в строительстве, судостроении, полиграфии, антикоррозионной технике и т. д. Обширная область применения хлоркаучука — производство клеев, где он используется и самостоятельно,

и в качестве модифицирующей добавки к неопреновым, бутадиен-нитрильным и полиуретановым клеям.

По внешнему виду ХК представляет собой сыпучий белый порошок с содержанием золы не более 0,15 % (масс.) и влажностью не более 0,2 % (масс.). В настоящее время выпускают Пергут 5 типов.

Средняя молекулярная масса хлоркаучука в зависимости от типа составляет 5000—20 000. Физические свойства хлоркаучука типа «Пергут» приведены ниже:

Плотность, кг/м3.....1600

Температура разложения, °С..... 200

Диэлектрическая проницаемость при 1 кГц……..…. 3,9

Удельное объемное сопротивление, Ом*м.....$1*10^{13}$

Показатель преломления..... 1,596

Проницаемость паров воды, кг/($м^2$*с)..... 2,3—2,7*10^{-7}

ХК не взрывоопасен, не горюч, не токсичен, не имеет вкуса и запаха, не раздражает кожу.

Сопротивление разрыву непластифицированного ХК велико и при небольших скоростях деформации составляет 39,24 МПа при минимальном относительном удлинении. Прочность пластифицированного ХК зависит от типа пластификатора и степени пластификации. Так, пленки, содержащие в качестве пластификаторов хлорированный дифенил, например типа арохлор, менее прочны и менее эластичны, чем пленки, содержащие хлорированные парафины типа церехлор. Сопротивление разрыву пленки ХК с оптимальным содержанием пластификатора 4,9—9,8 МПа, а относительное удлинение при разрыве 100—300%.

Таблица 1.4. Основные типы ХК марки «Пергут» и их применение

Области применения	Pergut S5	Pergut S10	Pergut S20	Pergut S40	Pergut S90
Сталь в гражданском и гидротехническом строительстве		+	+	+	
Окраска контейнеров		+	+		
Необрастающие покрытия		+	+		
Краски для дорожной разметки		+	+		
Покрытия для бетона			+	+	
Покрытия для бассейнов				+	+
Печатные краски			+		
Термоплавкие покрытия	+				
Клеи			+	+	+

Сырье для получения хлоркаучука. Натуральный каучук (НК) и синтетический изопреновый каучук (СКИ) имеют одинаковый химический состав мономеров. Изопрен является строительным блоком этих полимеров и может полимеризоваться в четырех различных конфигурациях: цис-1,4**,** транс-1,4**,** 1,2**,** 3,4.

Натуральный каучук – это высокомолекулярный углеводород $(C_5H_8)_n$, цис-1,4-полиизопрена; содержится в млечном соке (латекс) гевеи. Латекс представляет водную дисперсию каучука, содержание которого доходит до 40%.

НК растворим в углеводородах и их производных (бензине, бензоле, хлороформе, сероуглероде и т. д.). В воде, спирте, ацетоне НК практически не набухает и не растворяется. Уже при комнатной температуре НК присоединяет кислород, происходит окислительная деструкция (старение каучука), при этом уменьшается его прочность и эластичность. В промышленных масштабах НК производится в Индонезии, Малайзии, Вьетнаме и Таиланде.

Аналогами НК являются синтетический каучук, который является основой любой смеси для прессования изделия из резины. В промышленности выпускаются различные типы этих каучуков, несколько отличающиеся по свойствам и по виду применяемых катализаторов. Одним из наиболее многотоннажных каучуков является изопреновый каучук СКИ-3.

Изопреновый каучук, который является синтетическим каучуком - стереорегулярен, СКИ-3 получается полимеризацией изопрена в среде инертного растворителя в присутствии комплексного катализатора (комплексные, литиевые и др.).

Молекулярная цепь этого каучука содержит до 94-97% звеньев изопрена, соединенных в цис-1,4-положении; остальные изопреновые звенья присоединены в транс-1,4-положении (2-4%) и в положении 1,2 и 3,4 (1-2%). Степень стереорегулярности микроструктуры зависит от типа катализатора и условий полимеризации.

Микроструктура полиизопрена оказывает первостепенное влияние на определяющие физико-механические свойства резины. С увеличением содержания транс-1,4, 1,2 и 3,4-звеньев в полимере снижаются прочностные свойства при растяжении, эластичность по отскоку и, как правило, относительное удлинение при разрыве, повышается температура стеклования и ухудшается морозостойкость.

Кроме микроструктуры, важнейшими молекулярными параметрами каучука СКИ-3 является средняя молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, разветвленность золь-фракции (растворимая часть), содержание и строение гель-фракции (нерастворимая часть).

Несмотря на схожесть НК и СКИ-3 в составе и строении, между ними существует достаточно много различий. Преимуществом СКИ-3 является содержание углеводорода полиизопрена до 99%, тогда как НК содержит его около 93%. СКИ-3 обычно светлее по окраске и имеет более постоянные химические и физические свойства. Его пониженный

молекулярный вес обуславливает более легкую переработку, чем НК. С другой стороны, НК имеет более высокую когезионную прочность и модули в невулканизованном состоянии, особенно при больших деформациях и температурах. Средневесовой молекулярный вес M_w НК находится в пределах от 1 до 2,5 млн., тогда как у СКИ-3 он составляет от 750 тыс. до 1,25 млн. Молекулярновесовое распределение (МВР) определяется как частное от деления средневесового молекуляного веса на среднечисловой молекулярный вес (M_w/M_n). Значение МВР варьируются для СКИ-3 от менее двух для СКИ-3, полученного с применением литиевого катализатора, до почти трех для СКИ-3, полученного на катализаторе Al/Ti, и 3 и более широким разбросом для НК.

НК и СКИ-3 служат для получения хлоркаучука, путем хлорирования их растворов в различных растворителях. Все их преимущества и недостатки могут существенно повлиять на процесс хлорирования и на конечный продукт. Чем больше молекулярный вес полимера, тем больше вязкость раствора, следовательно, появляется необходимость деструкции каучука, чтобы раствор легче перемешивался. Также чем меньше в каучуке примесей, тем меньше их будет в конечном продукте.

Хлор. Простое вещество хлор при нормальных условиях — ядовитый газ желтовато-зелёного цвета, тяжелее воздуха, с резким запахом. Молекула хлора двухатомная (формула Cl_2).

Хлор очень активен — он непосредственно соединяется почти со всеми элементами периодической системы. Поэтому в природе он встречается только в виде соединений в составе минералов: галита NaCl, сильвина KCl и многих других.

Здесь представлены основные физические свойства и данные о растворимости.

Таблица 1.5. Физические свойства хлора

Показатели	Значение
Цвет (газ)	Жёлто-зелёный
Температура кипения	−34 °C
Температура плавления	−100 °C
Температура разложения	~1400 °C
Плотность (газ, н.у.)	3,214 г/л
Теплоемкость (298 К, газ)	34,94 (Дж/моль·К)
Критическая температура	144 °C
Критическое давление	76 атм

Таблица 1.6. Растворимость хлора

Растворители	Растворимость г/100 г
Бензол	Растворим
Вода (0 °C)	1,48
Вода (20 °C)	0,96
Вода (25 °C)	0,65
Вода (40 °C)	0,46
Вода (60 °C)	0,38
Вода (80 °C)	0,22
Тетрахлорметан (0 °C)	31,4
Тетрахлорметан (19 °C)	17,61
Тетрахлорметан (40 °C)	11
Хлороформ	Хорошо растворим
$TiCl_4$, $SiCl_4$, $SnCl_4$	Растворим

Хлор взаимодействует почти со всеми металлами и неметаллами:

$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$

$2Sb + 3Cl_2 \rightarrow 2SbCl_3$

$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

$5Cl_2 + 2P \rightarrow 2PCl_5$

$2S + Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2$

При реакции с фтором, образуется не хлорид, а фторид:

$Cl_2 + 3F_2 \rightarrow 2ClF_3$

Хлор вытесняет бром и йод из их соединений с водородом и металлами:

$Cl_2 + 2HBr \rightarrow Br_2 + 2HCl$

$Cl_2 + 2NaI \rightarrow I_2 + 2NaCl$

При реакции с монооксидом углерода образуется фосген:

$Cl_2 + CO \rightarrow COCl_2$

При растворении в воде или щелочах, хлор диспропорционирует, образуя хлорноватистую (а при нагревании хлорноватую) и соляную кислоты, либо их соли:

$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$

$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$

$3Cl_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$ (при нагревании)

Хлор — очень сильный окислитель:

$Cl_2 + H_2S \rightarrow 2HCl + S$

Реакции с органическими веществами

С насыщенными соединениями:

$CH_3\text{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl$

$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$

Присоединяется к ненасыщенным соединениям по кратным связям:

$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl$

Ароматические соединения замещают атом водорода на хлор в присутствии катализаторов (например, $AlCl_3$ или $FeCl_3$):

$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$

В лаборатории хлор можно получить действием кислоты на гипохлорит натрия:

$$4NaOCl + 4CH_3COOH = 4NaCH_3COO + 2Cl_2\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$$

$$NaOCl + 2HCl = NaCl + Cl_2\uparrow + H_2O$$

Самый простой метод получения хлора в лабораторных условиях это окисление хлороводорода перманганатом калия:

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

В производстве хлор получают несколькими способами:

Метод Шееле, т. е. реакция пиролюзита с соляной кислотой:

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

Метод Дикона – это окисление хлороводорода кислородом воздуха.

$$4HCl + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2Cl_2\uparrow$$

Также существуют несколько электрохимических методов: ртутный, диафрагменный и мембранный методы.

Производимый хлор хранится в специальных «танках» или закачивается в стальные баллоны высокого давления. Баллоны с жидким хлором под давлением имеют специальную окраску — защитный цвет с зелёной полосой. Следует отметить, что при длительной эксплуатации баллонов с хлором в них накапливается чрезвычайно взрывчатый трихлорид азота, и поэтому время от времени баллоны с хлором должны проходить плановую промывку и очистку от хлорида азота.

Хлор — токсичный удушливый газ, при попадании в лёгкие вызывает ожог лёгочной ткани, удушье. Раздражающее действие на дыхательные пути оказывает при концентрации в воздухе около 6 мг/м³ (то есть в два раза выше порога восприятия запаха хлора).

ПДК хлора в атмосферном воздухе следующие: среднесуточная — 0,03 мг/м³; максимально разовая — 0,1 мг/м³; в рабочих помещениях промышленного предприятия — 1 мг/м³.

При работе с хлором следует пользоваться защитной спецодеждой, противогазом, перчатками. На короткое время защитить органы дыхания от попадания в них хлора можно тряпичной повязкой, смоченной раствором сульфита натрия Na_2SO_3 или тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

Получение хлоркаучука. Впервые хлорирование НК с целью получения твердого полимера было описано в 1859 г.

Существует несколько способов хлорирования НК и СКИ-3.

Самый распространенный из них это пропускание хлора через раствор полимера в четыреххлористом углероде.

Основная проблема, с решением которой приходится сталкиваться при хлорировании изопреновых каучуков, является регулирование вязкости растворов. Требуемая вязкость растворов обычно достигается путем деструкции каучука перед хлорированием или во время хлорирования. Деструкцию макромолекул НК проводили либо путем пластикации в резиносмесителях при повышенной температуре (до 140 °С), либо путем озонолиза его раствора в ЧХУ до достижения определенной вязкости, так как вязкость прямо связана с ММ полимера известным уравнением и константами. Озон имеет свойство с большой скоростью присоединяться к двойным связям макромолекул НК (СКИ-3) с образованием озонидов, дальнейший быстрый распад которых вызывает по этим местам их «разрезание» с уменьшением средней ММ. В отдельных патентах упоминались и химические методы предварительной деструкции: с помощью инициирования термоокисления различными инициаторами (пероксиды, гидропероксиды, азосоединения).

После получения раствора НК нужной ММ в ЧХУ в него барбатировали хлор при 20-60 °С до полного химического насыщения, то есть, до содержания связанного хлора 64,5 %. Ускорение хлорирования достигалось использованием УФ-инициирования, радиации или – применением свободно-радикальных инициаторов.

Механизм хлорирования НК (СКИ-3) очень сложен и в настоящее время полностью не выявлен. Элементный состав хлорированного полиизопрена соответствует формуле $(C_{10}H_{11}Cl_{17})_n$. Данные спектральных исследований указывают на то, что в хлоркаучуке двойные связи отсутствуют, но имеются циклические структуры. Кроме циклизации, при хлорировании протекают реакции присоединения, замещения, сшивания. Направление процесса определяется условиями реакции: природой галогенирующего агента и растворителя, температурой и т. д. [23].

Выделение проводят, впрыскивая раствор хлоркаучука в ЧХУ в дегазатор с горячей водой или, одновременно с раствором хлоркаучука впрыскивался перегретый водяной пар. Происходит отгонка ЧХУ с водой и выделение крошки (порошка), которая далее фильтруется и сушится под вакуумом.

Необходимо признать, что традиционные способы с использованием ЧХУ уходят в прошлое из-за ужесточения требований содержания остаточного четыреххлористого углерода, содержание которого в красках регламентируется. При отсутствии мер по устранению остаточного ЧХУ, его содержание в хлоркаучуке составляет до 8 %. При практическом использовании такого хлоркаучука, несмотря на отсутствие токсичности самого хлоркаучука, происходит выделение растворенного в нем ЧХУ в окружающую среду, что создает непосредственную токсическую опасность для рабочих, других лиц, находящихся в контакте с окрашенными поверхностями, а также – для озонного слоя Земли. Попытки преодоления этого недостатка декларируется в патентах, начиная с 1970-х гг. Одна из мер – выделение возможно более тонкого порошка, так как, чем тоньше порошок, тем легче он «отдает» остаточный ЧХУ при вакуумной сушке [23].

Патенты последних 10-17 лет по получению хлоркаучука базируются, главным образом, на хлорировании не растворов НК в ЧХУ, а - водных латексов НК (US Pat. 5 143 980 с приор. от 01.09.1992 г., US Pat. 6 323 261 с

приор. от 27.11.2001 г.), что вообще исключает остаточный ЧХУ. Однако такие технологии в случае использования синтетических каучуков, а не НК, требуют введения специальной стадии эмульгирования раствора каучука до водного латекса, способы которого также патентуются, но они трудоемки, требуют введения дополнительных видов сырья и удорожают процесс. Кроме того, хлорирование в водной фазе сопряжено с реакциями образования HOCl и HCl, что требует специальных способов их подавления, либо регулирования.

Использование латекса НК для производства хлоркаучука сомнительно и с точки зрения себестоимости всего процесса, так как цена латекса НК на мировом рынке, считая на сухое вещество, примерно вчетверо выше, чем цена НК.

Последние два из упомянутых патентов были получены в США японскими компаниями Sanyo-Kokusaku Pulp Co. и Ltd. Asahi Denka Kogyo K.K. Кроме того, по данным НТЦ ОАО «НКНХ» хлоркаучук производится известной японской фирмой Kuraray. Тот факт, что производством хлоркаучука занимается, по крайней мере, 3 компании в промышленно-развитой Японии, говорит о сохранении перспективности этого производства. При этом в последних японских патентах технология получения хлоркаучука через латекс НК была доведена до совершенства, и представляет интерес использование ее отдельных стадий в рамках сделанных автором предложений по совершенно новой технологии, основанной на использовании для получения хлоркаучука предварительно химически деструктированного в растворе нефраса сырья собственного производства - каучука СКИ-3. Это существенно снизит себестоимость новой технологии из-за отсутствия необходимости закупок дорогого сырья – латекса НК по импорту, требующих, кроме того, оплаты НДС и разтомаживания.

Существуют также другие, менее популярные, способы получения хлоркаучука, один из которых это хлорирование НК (СКИ-3) в хлороформе.

В предлагаемом способе взаимодействию подвергают насыщенный раствор хлора в хлороформе с раствором каучука. Способ получения хлоркаучука осуществляют при минус 20 – 25 ^{0}С, при этом взаимодействию подвергают 10 - 20,5 %-й раствор каучука в хлороформе с насыщенным при температуре хлорирования раствором хлора в хлороформе, при этом малярное соотношение хлора и каучука равно (2,1 - 13,4):1. Процесс может быть осуществлен непрерывно или периодически. Этот прием обеспечивает более высокую скорость протекания процесса, так как в данном случае она лимитируется не диффузионными, а кинетическими параметрами. При этом повышение температуры на 10 ^{0}С ускоряет реакцию в 10 - 15 раз.

Вследствие снижения температуры ниже -20 ^{0}С возможны потери стабильности раствора полимера при достижении содержания хлора 45 – 50 %. Повышение температуры свыше 25 ^{0}С также нецелесообразно, так как сопровождается побочными процессами, о чем свидетельствует наличие остаточных двойных связей в целевом продукте при содержании хлора свыше 62 (теоретически необходимо 61,4 %), Интервал концентраций каучука в хлороформе обусловлен тем, что уже при концентрациях менее 10,2 % для обеспечения быстрого и полного протекания реакции необходимо использовать большие избыточные количества раствора хлора, а при концентрациях выше 20,5%, возможна потеря стабильности раствора в процессе реакции.

Использование хлороформа в качестве растворителя обусловлено тем, что вязкость растворов каучука в нем значительно меньше, чем в черыреххлористом углероде. Так, при 25 ^{0}С вязкость 1 %-ного раствора каучука в хлороформе и четыреххлористом углероде равна соответственно 6,8 и 74,7 МПас. Использование хлороформа в способе-прототипе

невозможно, так как уже при 30 ^{0}С начинает протекать реакция хлора с хлороформом с образованием четыреххлористого углерода. О протекании этой реакции свидетельствует накопление четыреххлористого углерода в реакционной смеси.

В предлагаемом способе практически полностью подавлены побочные радикальные процессы сшивки и циклизации, избыток хлора составляет 5% от стехиометрии.

Кроме того, отсутствуют жесткие требования к геометрии реакторов и вязкости растворов. Способ по изобретению исключает выбросы хлора, так как взаимодействие проводят в растворе, а вынос растворителя отсутствует, так как отсутствует постоянный ток газа через раствор. Накопление влаги исключено за счет постоянной (или периодической) смены всего объема реакционной смеси.

Применение хлоркаучука. Основная область применения хлоркаучука — лакокрасочная промышленность. На основе хлоркаучука выпускаются краски трех основных типов: грунтовочные, обладающие хорошей адгезией, особенно к стальной поверхности и последующим кроющим слоям; тонкослойные, так называемого «классического» типа; краски для «толстослойных» покрытий.

При нанесении грунтовочных красок на основе пергута отсутствует необходимость тщательной подготовки поверхности, достаточно обработки проволочными щетками. Эти краски можно наносить кистью и безвоздушным распылением. Обычное распыление рекомендуется только в случае дробеструйной обработки поверхности. Распыление свинцовых составов разрешено лишь в немногих странах, поэтому в красках для распыления в качестве пигментов используются цинк, алюминий, хромат цинка.

Краска так называемого «классического» типа — это краска на основе смеси пергута с инертным пластификатором. Краска в основном наносится кистью. Толщина получаемой пленки примерно 25 мкм. Оптимальная

объемная концентрация пигментов у этих красок составляет приблизительно 35 %. Для достижения максимального блеска рекомендуется добавление церехлора 54.

Нанесение многослойных покрытий из красок «классического» типа оказалось слишком дорогим. Попытки сокращения числа слоев покрытий за счет увеличения толщины слоев покрытий вели к образованию отеков и натеков. В последнее время широкое распространение нашли толстослойные тиксотропные краски, образующие толстую пленку с высокой химической стойкостью, весьма эффективную при длительной защите стали от коррозии. В толстослойных покрытиях используется смесь низковязкого пергута с твердыми и жидкими хлорированными парафинами типа «церехлор 70» или «церехлор 54». Тиксотропные свойства возникают благодаря употреблению специального гелеобразователя, например, модифицированного гидрированного касторового масла или модифицированного бентонита. Последний вводится либо в виде пасты, в которой он диспергирован в полярном растворителе, либо в виде желатинизированного лака. Красочную пасту и лак нагревают и смешивают при температуре 40—50 °С.

Покрытия из тиксотропных красок имеют толщину от 100 до 200 мкм. Наносятся они кистью, валиком, окунанием, безвоздушным распылением. Пленка, как правило, получается однородной, быстро высыхает. В качестве растворителя в основном используется ксилол, однако в условиях, когда может произойти быстрое высыхание (солнце и сильный ветер), часть ксилола заменяется на смесь аромасола Н с этилцеллозольвом. При нанесении тиксотропных красок система состоит из грунтовки и одного или двух слоев толстостенных покрытий. Для глянца поверх толстослойного покрытия наносится покрытие «классического» типа. Общая толщина получаемой пленки достигает 250 мкм, срок эксплуатации в достаточно суровых условиях — более десяти лет.

Химически стойкие краски применяются прежде всего для защиты стальных конструкций. Их преимущества заключаются в том, что они дешевы (в основном за счет возможности нанесения пленки большой толщины); долговечны в процессе эксплуатации; не требуют тщательной подготовки поверхности; представляют собой однокомпонентную систему; быстро высыхают, с успехом наносятся и в холодную погоду; отличаются хорошей адгезией, в том числе и к старой краске.

Краски на основе хлоркаучука используются очень широко и в каждом отдельном случае применяются различные рецептуры. На химических заводах, атомных энергостанциях, морских и портовых сооружениях, судах, буровых вышках для бурения в море, канализационных установках, газовых заводах, мостах и в гальванических цехах используются толстослойные покрытия; на предприятиях пищевой промышленности, а также для защиты трубопроводов, резервуаров для воды, корпуса судна применяются тонкослойные покрытия; дорожные цистерны, некоторые морские и портовые сооружения, надстройку судна, сельскохозяйственные машины защищают пергут-алкидными покрытиями.

В меньшей степени, чем в покрытиях по стали, хлоркаучук используется в покрытиях по бетону, асбоцементу и многим другим строительным материалам. Химическая стойкость хлоркаучука делает его одним из лучших покрытий для щелочных цементных поверхностей. На бетон или асбоцемент хлоркаучуковые покрытия наносятся теми же способами, что и на сталь (кистью, безвоздушным распылением и т. д.). Однако нанесение покрытия на бетон имеет некоторые особенности. Так, первый слой для очень пористых поверхностей должен содержать значительное количество растворителя для лучшей пропитки бетона. Несмотря на то, что пленка высыхает без отлипа в течение нескольких часов, рекомендуется выдержка в течение 2—3 суток до нанесения следующего слоя. В состав красок для бетона часто входят акриловые смолы, повышающие светостойкость.

Компоненты для кирпичной кладки были разработаны толстослойные покрытия, которые обеспечивают хорошую защиту и гладкую поверхность после нанесения одного слоя, причем в этом случае отсутствует необходимость грунтовки и шпаклевки. Такое покрытие может наноситься кистью или валиком. Рецептура приведена ниже.

Покрытия на основе хлоркаучука по бетону обладают высокой стойкостью к действию агрессивной среды. Так, эмаль КЧ-749, нанесенная в 3—4 слоя на железобетонную конструкцию, успешно эксплуатировалась более 3,5 лет в условиях 70—80 %-ой влажности и воздействия паров азотной кислоты при 25—50 °С.

Особую область применения хлоркаучука составляют дорожные краски. Краски на основе хлоркаучука износостойки, быстро сохнут и хорошо заметны на поверхности бетонных и асфальтовых дорог. Они обладают хорошей адгезией и стойки к действию химикатов я абразивов, употребляемых во время снегопада и гололедицы. В маркировочных красках нуждаются не только шоссейные дороги, но и аэродромы, заводы, автомобильные стоянки и т. д. В Англии введено обязательное применение хлоркаучуковых красок для маркировки аэродромов. За рубежом практически только хлоркаучуковые покрытия применяются для маркировки дорог на химических заводах. Срок службы маркировочных красок зависит от многих факторов. Маркировка центральной или боковой линии дороги может быть эффективной на протяжении 9 мес. на дорогах с большим движением (30 000 машин в день) и больше двух лет на второстепенных дорогах. В качестве дорожных красок используется хлоркаучук с хлорированными парафинами в качестве пластификатора; смесь хлоркаучука и алкидной смолы в соотношении 1:3 или 1:4; смесь хлоркаучука с маслосмоляным лаком. В качестве пигментов, придающих краскам яркий цвет и хорошую видимость, применяют диоксид титана и хромовый желтый; как наполнители — барит и парижские белила. С целью

повышения износостойкости иногда в краски добавляют мрамор (порошок) или слюду.

Из-за высокого содержания хлора хлоркаучук не горит. Это делает его ценным материалом для огне - и коррозионностойких красок, нашедших широкое применение на нефтеочистительных заводах. В огнестойкие краски добавляют триоксид сурьмы, которая при пожаре реагирует с хлоркаучуком. При этом выделяются летучие хлориды сурьмы и хлористый водород, которые заглушают пламя. Триоксид сурьмы вводят в стехиометрическом соотношении с хлором, содержащимся в краске. В последние годы все больше увеличивается применение хлоркаучука в качестве связующего для необрастающих красок, которые чаще всего содержат оксид меди (I). Для предотвращения гелеобразования в рецептуру добавляют в качестве стабилизатора оксиды магния и железа.

В клеях пергут как самостоятельный пленкообразователь практически не применяется, а используется в качестве модифицирующей добавки для улучшения свойств неопреновых, нитрильных и полиуретановых клеев. Модификация пергутом придает этим клеям более универсальный характер.

Наиболее часто пергут используется в смеси с неопреном для изготовления контактных клеев. Модификация пергутомом повышает когезионную и адгезионную прочность клеевой пленки, улучшает длительную прочность адгезионных соединений при нормальной и повышенной температуре и повышает стойкость адгезионного соединения к действию химических реагентов.

Для изготовления клеев на основе хлоркаучука и неопрена можно использовать те же растворители, что и для клеев на основе неопрена; ароматические углеводороды, хлор содержащие растворители, эфиры и кетоны (за исключением ацетона). От выбора растворителя зависит клейкость и время выдержки клеевой композиции перед склеиванием, а также прочность адгезионного соединения. В клеевую композицию можно

вводить наполнители (бланфикс, каолин, бентонит, диоксид кремния, силикаты), однако при этом следует учитывать возможное изменение свойств клея. В состав клея также входят стабилизаторы (эпоксидированное соевое масло, эпихлоргидрин, смесь оксидов цинка и магния) и антиоксиданты. Оптимальное соотношение между хлоркаучуком и неопреном в клеях общего назначения колеблется от 1:1 до 1:2.

Лучшими адгезионными свойствами обладают клеевые композиции, содержащие помимо пергута и неопрена фенольные и терпеновые смолы. Оптимальное соотношение компонентов пергут — неопрен — смола в такой композиции равно 1:2: 0,5. Прочность связи еще больше улучшается при введении в композицию 16—20 масс. % изоцианатов, например, дифенилметандиизоцианата, на 100 масс. ч. других пленкообразующих.

Клеевая композиция пергута и неопрена особенно эффективна при использовании в качестве подслоя при креплении резин к металлам (стали, чугуну, алюминию, бронзе, меди и др.). В качестве подслоя эффективной оказалась и смесь хлоркаучука с трифенилметантриизоцианатом.

Модификация пергутом нитрильных клеев повышает их адгезионные свойства и стойкость к гелеобразованию. Пергут вводят в бутадиеннитрильный каучук, вальцуя на холодных вальцах в течение минимально возможного времени, после чего смесь растворяют. Клеи на основе пергут и бутадиен-нитрильного каучука могут содержать те же ингредиенты, что и клеи на основе пергута и неопрена. Оптимальное соотношение пергута и бутадиен-нитрильного каучука в клеях для склеивания жестких субстратов составляет от 2:1 до 4:1; в клеях для склеивания гибких субстратов от 1:2 до 1:1. В хлорированном полихлоропрене — хлорнаирите, выпускаемом отечественной промышленностью, содержится до 63—65 % хлора по сравнению с теоретическим значением. Это связано, по-видимому, с процессом дегидрохлорирования на стадии выделения и сушки готового продукта. По этой же причине в нем присутствуют заметные количества хлористого

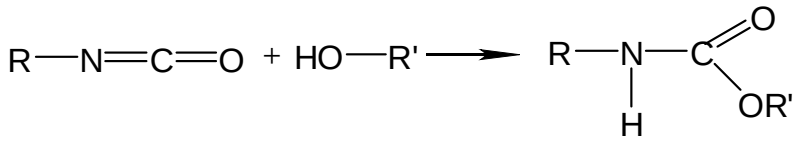
водорода. Это, безусловно, ухудшает его качество, так как приводит к снижению температуры начала интенсивного дегидрохлорирования и повышению коррозионной активности.

В связи с тем, что по свойствам хлорнаирит в основном близок хлоркаучуку, области его применения те же. Основным потребителем хлорнаирита является лакокрасочная промышленность. Он входит в состав покрытий для металлических изделий, эксплуатируемых при температурах до 80 °С в агрессивных химических средах. Поскольку пленки из хлорнаирита хрупки, в состав лакокрасочных покрытий добавляют пластификаторы (хлорпарафины, эфиры фталевой кислоты). При изготовлении цветных эмалей хлорнаирит, как правило, сочетают с алкидными смолами.

Кроме того, хлорнаирит находит широкое применение в составе клеев, особенно применяющихся для крепления резин к металлам и другим твердым субстратам. Благодаря высоким адгезионным свойствам хлорнаирита, его совместимости с широким кругом полимеров и олигомеров на его основе можно создавать клеи как для крепления резин в процессе вулканизации, так и для крепления вулканизованных резин. В первом случае хлорнаирит выполняет функции основного адгезива (пленкообразователя, связующего) или соадгезива и используется в виде раствора (например, для крепления резин из бутадиен-нитрильных каучуков к металлам) или в комбинации с другими ингредиентами: повысите - лями эластичности — каучуками; соадгезивами — фенолформальдегидными смолами или резорцином и уротропином; активаторами адгезии — метилвинилпиридиновым каучуком; галогенсодержащими соединениями и др. Во втором случае хлорнаирит чаще всего применяется в сочетании с каучуками, фенолформальдегидными смолами и другими ингредиентами и выполняет функции соадгезива, отверждающего агента, понизителя текучести, т. е. роль хлорнаирита некоторым образом второстепенна.

1.3.4. Уретановые каучуки

Уретановые каучуки получают взаимодействием полиэфиров с концевыми гидроксильными группами и диизоцианатов.



Из простых эфиров наибольшее применение находят полимеры оксида пропилена и тетрагидрофурана, а из диизоцианатов – 2,4-толуилендиизоцианат, 4,4-дифенилметадиизоцианат.

Большая регулярность молекулярных цепей определяет склонность уретановых каучуков к кристаллизации. Полиуретаны на основе простых полиэфиров обладают меньшей склонностью к кристаллизации. Полиуретаны довольно стойки к действию углеводородных растворителей, но набухают в большинстве полярных (диоксан, ацетон и т.д.).

Недостатками резин на основе уретановых каучуков является их склонность к гидролизу и разрушению под действием водяного пара и горячей воды, повышенное теплообразование при многократных деформациях, сравнительно невысокая теплостойкость, малая морозостойкость (для ПУ), а также неспособность к совулканизации с другими каучуками.

Среди достоинств вулканизатов на основе уретановых каучуков можно отметить повышенную износостойкость, превосходящую износостойкость всех известных каучуков, стойкость к ударным нагрузкам, а также возможность легкой переработки методом литья без применения высоких давлений.

В промышленности вырабатывают уретановые каучуки трёх типов:

1) вальцуемые – твёрдые линейные или разветвленные полимеры (молярная масса ~ 30 000), которые перерабатывают по обычной технологии, включающей отдельные стадии приготовления резиновой смеси и её вулканизации;

2) литьевые – жидкие композиции, из которых получают изделия, совмещая формование с синтезом твёрдого «сшитого» полимера – резины;

3) термоэластопласты – твёрдые полимеры (молярная масса 15 000–18 000), при переработке которых применяют те же методы, что и в производстве изделий из термопластов.

Уретановые каучуки разных типов синтезируют по единой технологической схеме, изменяя соотношение исходных веществ – диизоцианатов (2,4-толуилендиизоцианата и др.) и полиэфиров с концевыми гидроксильными группами (например, полиэтиленгликольадипината).

Плотность уретановых каучуков 0,93–1,26 г/см^3, температура стеклования от –35 до –44 °С. Характерная особенность этих каучуков – высокая удельная энергия когезии (378–588 кДж/моль (90–140 ккал/моль)), благодаря чему резины на основе уретановых каучуков отличаются уникальными механическими свойствами: их прочность при растяжении составляет 30–50 Мн/м^2 (300–500 кгс/см^2), истираемость 50–100 см^3/кВт*ч). Резины устойчивы к действию масел, топлив, растворителей, ультрафиолетового света, g-радиации, озона. Их недостатки – низкая гидролитическая стабильность и сравнительно невысокая термостойкость.

В промышленности наиболее широко применяют литьевые уретановые каучуки, из которых изготовляют массивные шины для внутризаводского транспорта, детали грохотов для классификации углей, конвейерные ленты, приводные ремни, уплотнители и амортизаторы, подошву обуви, основу ковровых изделий и декоративных обоев. Термоэластопласты используют главным образом в производстве разнообразных деталей автомобилей, вальцуемые уретановые каучуки – при изготовлении различных изделий сложного профиля, а также искусственной кожи для верха обуви. Торговые названия уретановых каучуков: СКУ (СССР), адипрен, тексин, джентан, эластотан и др. (США), вулколлан, дуретан, десмопан, урепан (ФРГ), сиспур (ГДР) и

др. Мировое потребление уретановых каучуков в 1974 составило около 80 тыс. т.

1.3.5. Фторкаучуки

Фторкаучуки (СКФ)— сополимеры на основе фторолефинов.

Фторкаучуки нашли наиболее широкое применение в огромном количестве изделий, для которых требуются высокие эксплуатационные характеристики. Фторэластомеры обеспечивают надежность в течение длительного времени даже в агрессивных средах. Атом фтора, заменяющий атом водорода в алифатической углеродной цепи, обуславливает очень высокую термическую и химическую стабильность полимера. Такие необычные свойства фторполимера зависят от внутриатомного и межатомного взаимодействия, размера молекул и стерических факторов.

Для получения эластомера, сохраняющего эластичность в широком интервале температур, полимерную цепь следует строить из фрагментов, обеспечивающих более свободное вращение вокруг связей в цепи и не вызывающих усиления межмолекулярного взаимодействия. Наличие атомов фтора повышает энергию связи между фторированных атомов углерода, поскольку энергия связи внутримолекулярных сил между атомами C-F(около 450 кДж/моль) значительно превышает энергию связи C-C (около 336 кДж/моль). Фторкаучуки, содержащие метиленовые группы, отличаются наличием довольно сильного межмолекулярного взаимодействия, быстро снижающегося с повышением температуры. Оно обусловлено образованием водородных связей между метиленовыми группами и атомами фтора.

Фторполимеры характеризуются большей термической стойкостью по сравнению с углеводородными аналогами. Одной из причин этого является повышенная прочность связи C-C между фторированными атомами углерода.

Таблица 1.7. Типы фторкаучуков и структура их макромолекул

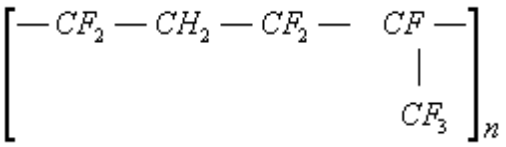
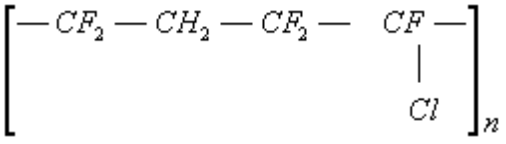
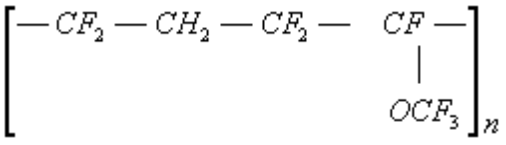
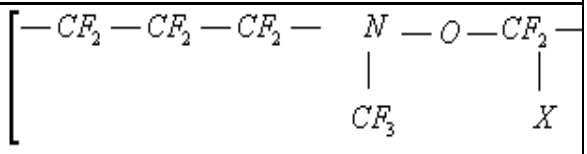
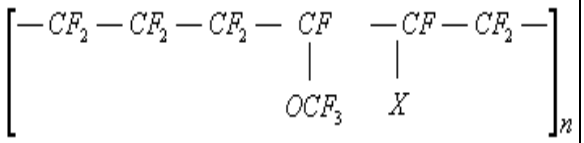
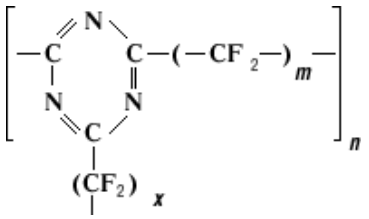
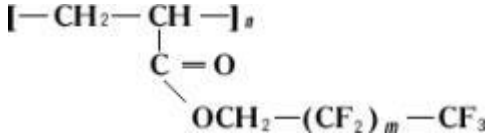
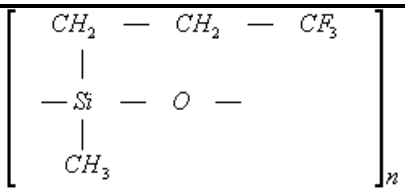
Тип каучука (торговые названия)	Структура макромолекулы
Сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом (СКФ-26, VitonA)	
Сополимер винилиденфторида с трифторхлорзтиленом (СКФ-32, Kel-F)	
Сополимер винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиром (СКФ-260)	
Сополимер тетрафторэтилена с трифторнитрозометаном	 X=—COOH, —CN, —C_6F_5
Сополимер тетрафторэтилена с перфторметилвиниловым эфиром (СКФ-460, ECD-006)	
Перфторалкилентриазиновый	
Перфторалкилакрилатный	
Фторсилоксановый (СКТФТ)	

Таблица 1.8. Характеристики некоторых промышленных фторкаучуков

Сополимер	Содержание фтора, %	Плотность, г/см^3	Температура стеклования, ^{o}C
ВФ/ГФП	65-66	1,84	-20
ВФ/ГФП/ТФЭ	68-71	1,9	-17
ВФ/ПФМВЭ	60-64	1,8	-30 - -40
ТФЭ/ПФМВЭ	72	2,04	-8

где: ВФ – винилиденфторид; ГФП – гексафторпропилен; ПФМВЭ – перфторметилвиниловый эфир; ТФЭ – тетрафторэтилен;

Повышение морозостойкости фторкаучуков при сохранении их ценных свойств достигается путем применения перфторалкилвиниловых эфиров для сополимеризации со фторалкенами. За счет введения в боковые цепи атомов кислорода, вокруг которого осуществляется облегченное вращение перфторалкильных групп, изменяется плотность упаковки полимерных цепей, снижается межмолекулярное взаимодействие, увеличивается подвижность отдельных сегментов цепей, что приводит к понижению температуры стеклования и увеличению морозостойкости.

Замена атомов водорода на атомы фтора сопровождается более выраженным закручиванием углеродной цепи полимера: от плоской, полностью вытянутой зигзагообразной конформации полиэтилена до спиральной в случае политетрафторэтилена (ПТФЭ) (рис. 1.1). Конформация ПТФЭ представляет собой почти идеальный цилиндр с внешней оболочкой из атомов фтора, обусловливающих очень высокую термостойкость и инертность к химически агрессивным средам.

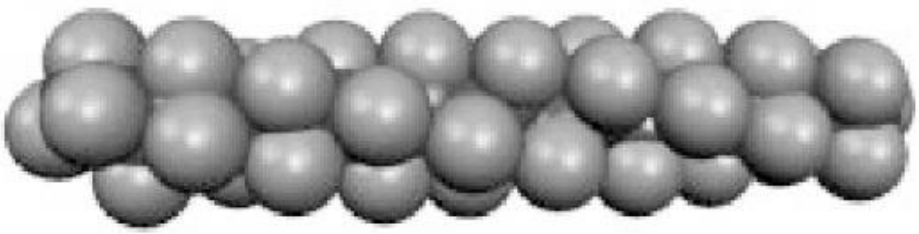


Рис. 1.1. Спираль политетрафторэтилена

Потребность в термостабильных полимерах с относительно гибкой основной цепью привела к широким исследованиям в области фторированных полиэфиров. Необходимы были материалы, которые можно было бы применить в качестве стабильных и устойчивых к действию растворителей эластомеров и жидкостей, способных работать при высоких температурах. Хотя исследование фторированных полиэфиров началось ещё в 1956 г., когда появилась работа Хауптшейна, это направление получило широкое развитие только с открытия доступным методом получения и полимеризации окисей перфторолефинов.

Наиболее широкое промышленное применение нашли две марки фторкаучуков: СКФ-26 и СКФ-32, выпускается фторкаучук СКФ-26НМ для изготовления термомаслобензостойкихгерметиков. Возможность нанесения тонких регулируемых фторполимерных слоев позволяет решить основную сдерживающую проблему применения фторполимеров — высокую стоимость, но при этом важно, чтобы сама технология нанесения не была дорогостоящей.

Фторэластомеры могут быть переработаны компрессионным формованием, трансферным литьем и литьем под давлением, а также шприцеванием и каландрированием. Обычные области применения фторэластомеров следующие:

- Детали автомобилей (уплотнители валов, штока двигателя, контрольно-эмиссионных устройств).

- Связующие для огнеопасных и взрывчатых веществ, соединительные стыки газопроводов, детали для нефтяной отрасли.
- Детали космической техники, такие как уплотнители трубопроводов, брандмауэров, защитные покрытия, диафрагмы топливных баков.
- Антикоррозийная защита аппаратуры.

В последнее время синтезирован ряд сополимеров этилена с перфторированными виниловыми эфирами (ПФАВЭ). Наиболее близкими по своей структуре перфторвиниловым эфирам являются перфтораллиловые эфиры (ПФААЭ), отличающиеся на одну CF_2-группу.С точки зрения практики, ПФАВЭ являются промышленным продуктом, известным около трех десятилетий. Перфтораллиловые эфиры до сих пор не получили широкого распространения, поэтому остаются наукоемким материалом, достоинства которого, возможно, не до конца раскрыты.

Как правило, фторэластомеры получают посредством радикальной сополимеризации основных фтормономеров: тетрафторэтилена (ТФЭ), винилиденфторида (ВДФ), гексафторпропена (ГФП) и перфторметилвинилового эфира (ПФМВЭ). Для придания перфторэластомерам способности вулканизоваться, в состав полимерных звеньев необходимо вводить мономеры, содержащие функциональные реакционноспособные группы. В качестве таких соединений используют фторолефины, содержащие такие группы как нитрильная (-C≡N), кислотная (-COOH), сложноэфирная (-$COOCH_3$), сульфофторидная (-SO_2F), фторсульфатная (-OSO_2F), галогенные (-Br, -I). Поэтому синтез функциональных фтормономеров для получения вулканизатов на основе фторэластомеров является чрезвычайно актуальной задачей.

1.3.6. Перфторкаучуки

Экстремально высокая устойчивость к химическим воздействиям и теплостойкость перфторированного пластика обуславливается насыщенностью всех атомов углерода, не принимающих участия в построении цепи, атомами фтора, экранирование углеродной цепи

отрицательным электрическим полем атомов фтора. В перфторкаучуках у атомов углерода основной цепи в качестве заместителей содержатся только атомы фтора, не считая связей с кислородом в перфторалкоксигруппах.

Выпускаемые в промышленности перфторкаучуки в основном в качестве боковых групп содержат до 40 мол. % -OCF_3. Эти группы, благодаря малой энергии активации свободного вращения вокруг атома кислорода, создают вокруг себя конформационное пространство – область, необходимую для теплового движения группы, разрыхляя тем самым упаковку молекул и определяя эластичные свойства материала.

Температура стеклования подобных каучуков определяется количеством -OCF_3заместелей.

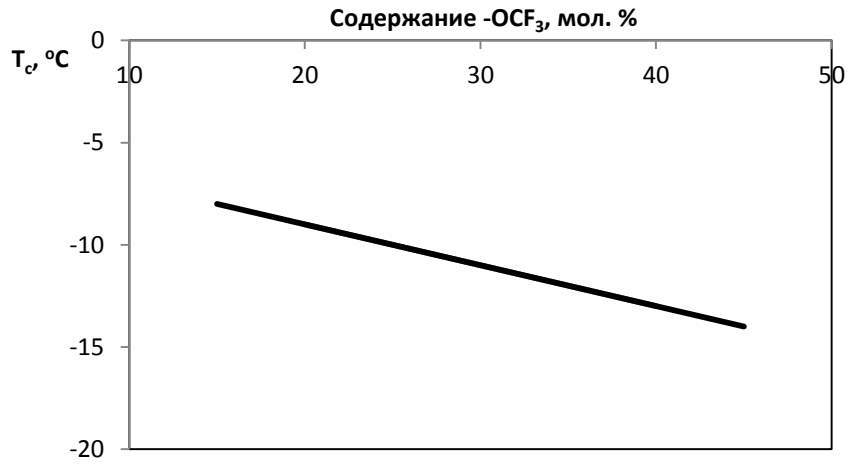


Рис. 1.2. Зависимость температуры стеклования от количества -OCF_3 заместелей

Перфторкаучуки обладают уникальной устойчивостью к химическим воздействиям. Они нерастворимы и не набухают практически во всех растворителях (спирты, кетоны, ароматические амины, фосфорные эфиры и т.д.). Исключение составляют лишь некоторые фреоны. При комнатной температуре перфторкаучуки слабо набухают или очень медленно реагируют с газообразным и жидким фтором, влажным хлором, диоксидом азота, этилендиамином, сульфурилхлоридом и т.п.

Резины из перфторкаучуков используются в изделиях, в которых необходима экстремально высокая химическая устойчивость, однако широкое применение ограничивается их стоимостью.

2. Коррозия эластомеров

Общие сведения. Полимеры — наиболее универсальные материалы современности, применяемые во всех сферах жизнедеятельности человека — от быта до космоса. Параллельно с развитием полимерной промышленности происходило становление химической, нефтедобывающей, нефтехимической, автомобильной и многих других отраслей промышленности, связанных с использованием в той или иной мере агрессивных жидкостей, от которых следовало защитить природу и человека. Разнообразие химических структур, свойств и способов переработки полимеров позволило использовать их в контакте с множеством сред, в том числе наиболее агрессивных.

Полимерные материалы в настоящее время являются практически незаменимыми, способными функционировать и противостоять различным химическим средам, то есть фактически изолировать человека и его среду обитания от воздействия агрессивных жидкостей. Этому способствует и многообразие выпускаемых форм и свойств полимеров — возможность их изготовления в виде однократно (реактопласты и резины) или многократно (термопласты и термоэластопласты) перерабатываемых материалов.

Наиболее эффективным проявлением защитных функций полимеров стало их использование в качестве футеровок трубопроводов, емкостей, химических аппаратов, защиты целых цехов, производств, терминалов и прочего оборудования и конструкций от действия сильных корродентов, даже таких сильных, как сильные кислоты, производные гидразина и т. д.

В современном автомобиле вся топливная система изолирована от окружающей среды масло – и бензостойкими эластомерными комплектующими — шлангами, манжетами, уплотнителями, герметиками и пр.

Но агрессивные среды могут оказывать влияние на структуру полимера, тем самым нарушая его структуру и вызывая разрушение детали. В данной работе будет рассмотрено влияние агрессивных факторов

окружающей среды на основные типы эластомеров, применяемых в современном мире.

Эластомеры (по определению ASTM – Американского общества по испытанию материалов) представляют собой полимерные материалы, которые при комнатной температуре могут удлиняться по меньшей мере вдвое от первоначальной длины и по снятии растягивающей нагрузки быстро возвращаются в исходное состояние.

Эластомерами называют полимеры, обладающие в широком температурном интервале, в котором они обычно эксплуатируются, высокоэластическими свойствами, т. е. способностью подвергаться значительным (до 1000 % и выше) обратимым деформациям при малых значениях напряжений, вызывающих эти деформации.

К эластомерам относят любой материал, являющийся эластичным или упругим, и напоминающий натуральный каучук по виду и свойствам. Типичные эластомеры – каучук и резина.

Как правило, при эксплуатации изделий из эластомеров к ним предъявляются жесткие требования, наиболее важными из которых являются:

1. Износостойкость;
2. Прочность на раздир;
3. Стойкость при многократных деформациях;
4. Теплостойкость;
5. Высокая эластичность;
6. Высокое удельное сопротивление;
7. Стойкость к воздействию солнечного света;
8. Химическая стойкость.

Основная масса производимых в настоящее время каучуков используется в виде резин для изготовления разнообразных изделий в машиностроении, автомобилестроении, авиации, космонавтике, медицине, химической, нефтяной, газовой, угольной и других отраслях

промышленности. Наибольшее количество каучуков потребляется для производства автомобильных шин, а также различных амортизирующих деталей и узлов, разнообразных резинотехнических изделий, пленочных изделий и т. д. Ассортимент вырабатываемых на сегодняшний день изделий из каучука и резины превышает шестьдесят тысяч наименований.

Причины повреждений эластомеров. Химическое повреждение материалов является следствием химических реакций эластомеров с компонентами окружающей среды или их абсорбцией материалом. Это приводит к набуханию эластомера и уменьшению его прочности. Степень повреждения определяется температурой и содержанием корродирующего агента в окружающей среде. Обычно при повышении температуры и (или) концентрации корродирующего агента глубина повреждения увеличивается.

В отличие от металлов, эластомеры абсорбируют различные непосредственно воздействующие на них вещества, особенно органические жидкости. Этот процесс может привести к набуханию, образованию трещин и проникновению содержимого к материалу емкости, футерованной эластомером. Набухание вызывает размягчение эластомера и привести к возникновению напряжений.

Другим фактором, приводящим к повреждениям футеровок, является проницаемость, обычно имеет место тогда, когда эластомер хорошо абсорбирует химикаты. Все материалы в той или иной степени проницаемы для химикатов, но скорость проницаемости эластомеров обычно на порядки выше, чем для металлов. Так как проницаемость тесно связана с абсорбцией, на ее скорость больше влияют скорость диффузии и температура, чем концентрация и температура. Проницаемость может быть серьезной проблемой футерованного эластомерными материалами оборудования. Когда корродирующий агент проникает через эластомер, он атакует металлический субстрат, который становится объектом химического воздействия, приводящего к коррозии оборудования.

Эти процессы имеют следующие последствия:

- нарушение сцепления и образование пузырей;
- повреждение субстрата в результате химического воздействия;
- потери содержимого сквозь футеровку и субстрат в результате разрушения последнего.

На скорость проницаемости влияют температура и температурный режим работы оборудования. Их уменьшение приводит к уменьшению скорость проникновения корродента в футеровку.

Несмотря на то, что эластомеры в принципе могут быть механически разрушены и в отсутствие корродирующих агентов, большинство механических повреждений являются результатом химического повреждения эластомера. Когда эластомер находится в агрессивных условиях, он ослаблен и поэтому подвержен механическим воздействиям среды при ее течении и перемешивании.

Некоторые эластомерные материалы подвержены разрушению на открытом воздухе в результате атмосферных воздействий. Действие солнечного света, озона и кислорода может вызывать образование трещин на поверхности материала, потерю прочности и других эластичных свойств. Таким образом, необходимо учитывать стойкость материала к атмосферным воздействиям, так же как и другие коррозионные свойства, когда материал предстоит использовать на открытом воздухе.

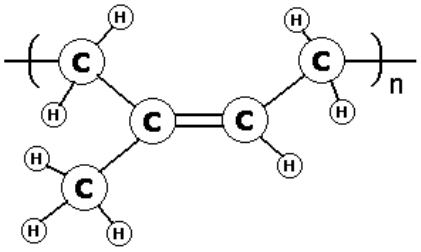
Необходимо учитывать и температуру окружающей среды, поскольку многое материалы при низких температурах могут кристаллизоваться и растрескиваться.

При разработке новых эластомерных материалов в технические характеристики необходимо включать все свойства, требуемые для данного использования, такие как эластичность, гистерезис, статическое или динамическое сдвигающее усилие, модули сжатия, усталость при многократном сжатии, растрескивание, сопротивление ползучести,

стойкость к действию масел и химикатов, проницаемость и точку хрупкости, а также допустимый диапазон температур.

Некоторые типы эластомеров и их устойчивость к воздействию агрессивных сред.

Натуральный каучук. Основным источником получения натурального каучука (НК) является млечный сок каучуконосных растений – латекс. Он представляет собой водную дисперсию каучука, содержание которого доходит до 40 %. Каучук в латексе находится в виде мельчайших частиц шарообразной или грушевидной формы - глобул. Размеры глобул неодинаковы, они имеют диаметр от 0,05 до 3 мкм. В 1 грамме 40 %-го латекса содержится около 5*1015 частиц каучука со средним размером около 0,26 мкм. Вся масса частиц находится в броуновском движении. Внутреннюю часть глобулы составляет углеводород каучука. Наружный (адсорбционный) защитный слой содержит природные белки (протеины), липиды и мыла жирных кислот. Каучук из гевеи полностью является 1,4-цис-изомером:

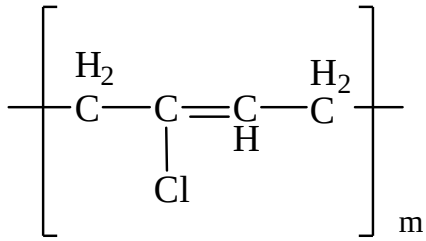


В результате многократно повторяющихся замораживаний изменений физических и химических свойств каучука не отмечается. При длительном хранении при температуре ниже 10 °С каучук кристаллизуется. Максимальная скорость его кристаллизации наблюдается при -25 °С.

При длительном воздействии солнечного света наблюдается увеличение хрупкости. Не выдерживает и нескольких минут при воздействии озона концентрацией от 50 ppm. В отличие от синтетических эластомеров натуральный каучук размягчается, но возвращается в исходное состояние при отсутствии УФ-излучения.

Натуральный каучук обладает прекрасной стойкостью к действию растворов большинства неорганических солей, щелочей и неокисляющих веществ. Соляная кислота реагирует с ним с образованием гидрохлорида. Сильные окислители, такие как азотная и концентрированная серная кислоты, перманганаты, диоксид хлора разрушают структуру каучука. Он инертен к воздействию холодной воды и проявляет хорошую стойкость к действию спиртов и излучений. Стоит заметить, что здесь и далее будут приведены сведения о свойствах вулканизатов на основе указанных типов каучуков.

Полихлоропрен. Является одним из самых универсальных видов синтетического каучука. Его мономером является хлорированный бутадиен:



Исходным материалом для его производства является ацетилен, что делает его сравнимо дорогим. Его динамические свойства близки к свойствам натурального каучука, но коррозионная стойкость превосходит натуральный материал.

Неопрен может использоваться при температурах от −55 °C до +90 °C, однако реальный температурный диапазон зависит от конкретного химического состава материала. Неопрен стоек к воздействиям солнечного света, погодным условиям и озону. Обладает низкой скоростью окисления, поэтому стоек к старению как в помещении, так и на открытом воздухе. Устойчив к действию растворителей, жиров, масел, смазок и других химически активных нефтепродуктов. Это делает его идеальным изолятором для применения в качестве оболочки во внешних кабельных системах. Электрические свойства неопрена не столь хороши, как у других

материалов, поэтому обычно используют утолщённую оболочку изолятора.

Хлорированные и ароматические углеводороды, органические сложные эфиры, ароматические гидроксилсодержащие соединения и некоторые кетоны могут вызвать частичное разрушение цепи неопрена. Сильные окисляющие кислоты вызывают потерю прочности материала. Существуют определенные рецептуры резин на основе неопрена, обладающие превосходной стойкостью к абсорбции воды. Свойства их не ухудшаются даже при длительном погружении в пресную или соленую воду.

Продукты неорпена известны в виде трех основных форм: монолитные резиновые изделия, пористые резиновые изделия и жидкие модификации. Имеет множество вариантов применения, например, из него изготавливают гидрокостюмы. Полихлоропрен успешно используют для изготовления диафрагм насосов, рукавов для перекачивания нефтепродуктов, а также в промазочных смесях для ремневых тканей и в резиновых клеях различного назначения.

Кроме того, неопрен применялся при изготовлении TransitHabitationModule (транспортируемого жилищного модуля), разрабатываемого специалистами NASA для международной космической станции. Недостатками полихлоропренов является высокая плотность, недостаточная морозостойкость, невысокая теплостойкость.

Фторэластомеры. Фторкаучуки (СКФ) — сополимеры на основе фторолеинов.

Фторкаучуки нашли наиболее широкое применение в огромном количестве изделий, для которых требуются высокие эксплуатационные характеристики. Фторэластомеры обеспечивают надежность в течение длительного времени даже в агрессивных средах. Атом фтора, заменяющий атом водорода в алифатической углеродной цепи, обуславливает очень высокую термическую и химическую стабильность

полимера. Такие необычные свойства фторполимера зависят от внутриатомного и межатомного взаимодействия, размера молекул и стерических факторов.

Для получения эластомера, сохраняющего эластичность в широком интервале температур, полимерную цепь следует строить из фрагментов, обеспечивающих более свободное вращение вокруг связей в цепи и не вызывающих усиления межмолекулярного взаимодействия. Наличие атомов фтора повышает энергию связи между фторированных атомов углерода, поскольку энергия связи внутримолекулярных сил между атомами C-F (около 450 кДж/моль) значительно превышает энергию связи C-C (около 336 кДж/моль). Фторкаучуки, содержащие метиленовые группы, отличаются наличием довольно сильного межмолекулярного взаимодействия, быстро снижающегося с повышением температуры. Оно обусловлено образованием водородных связей между метиленовыми группами и атомами фтора.

Фторэластомеры могут быть переработаны компрессионным формованием, трансферным литьем и литьем под давлением, а также шприцеванием и каландрированием. Обычные области применения фторэластомеров следующие:

• Детали автомобилей (уплотнители валов, штока двигателя, контрольно-эмиссионных устройств).

• Связующие для огнеопасных и взрывчатых веществ, соединительные стыки газопроводов, детали для нефтяной отрасли.

• Детали космической техники, такие как уплотнители трубопроводов, брандмауэров, защитные покрытия, диафрагмы топливных баков.

• Антикоррозийная защита аппаратуры.

Фторэластомеры обладают прекрасной биологической активностью, он не подвергается поражению плесенью свыше 30 дней (согласно испытаниям по спецификации ML –E – 5272C).

Благодаря насыщенной структуре, эластомеры стойки к погодным условиям, воздействию света и озона. Изделия из фторкаучука не подвержены действию озона концентрацией порядка 100 ppm.

Фторэластомеры прекрасно противостоят действию масел, топлива, смазок, большинства минеральных кислот и ароматических углеводородов. Инертны в присутствии бензина, нефти, пестицидов.

Нежелательно использование их в присутствии низкомолекулярных сложных и простых эфиров и кетонов, горячих аминов. Их растворимость в низкомолекулярных кетонах используется в производстве жидконаносимых покрытий.

Перфторэластомеры (ПФК). Перфторэластомеры – модификация фторэластомеров, полностью фторированные каучуки. Перфторэластомеры обладают эластичностью фторкаучуков и химической стойкостью политетрафторэтилена. Эти соединения относятся к истинным (вулканизуемым) каучукам. По сравнению с другими эластомерами они более стойки к набуханию и менее хрупки, а также сохраняют эластичность в течение долгого времени. В жестких условиях перфторэластомеры превосходят по характеристикам все остальные каучуки. Эти синтетические эластомеры обеспечивают уплотнительную способность как истинные эластомеры и химическую инертность и теплостойкость как политетрафторэтилен.

Как и в случае с другими эластомерами, в перфторкаучуки могут быть введены специальные добавки для улучшения определенных свойств. К модификаторам относятся технический углерод, перфторированные масла и различные другие наполнители.

ASTMотносит ПФК к классу фторуглеродов.

Один из таких перфторэластомеров продается фирмой DuPont под торговым названием Kalrez. Как и в случае других ПФК, он доступен в виде различных резиновых смесей, обладающих определенными свойствами.

Перфторэластомеры обладают прекрасной стойкостью к действию солнечного света, озона и погодных условий. Длительное воздействие не оказывает влияния на свойства материала.

ПФК обладают выдающейся химической стойкостью. Они практически инертны по отношению к химическому воздействию при обычной и повышенной температурах; перфторкаучуки стойки к действию следующих химикатов:

- хлору, безводному или влажному;
- топливу (эталонное топливо, jp-5 авиационное топливо, авиационный бензин и керосин);
- теплообменных сред;
- горячей ртути;
- гидравлических жидкостей;
- органических и неорганических кислот (хлороводородной, азотной, серной и трифторуксусной) и оснований (горячий гидроксид натрия);
- растворов неорганических солей;
- галогенидов металлов (хлорид титана (IV), диэтилалюминий хлорид);
- высокосернистых газов (метан, сероводород, диоксид углерода и пар);
- полярных растворителей (кетоны, простые и сложные эфиры);
- пару;
- органических растворителей (бензол, диметилформамид, перхлорэтилен, тетрагидрофуран);
- сильных окислителей (окись азота (IV), дымящая азотная кислота).

С особой осторожностью перфторэластомеры подвергают действию щелочных металлов в виде расплава или пара, поскольку это вызывает высокоэкзотермическую реакцию. Также время службы существенно снижается под воздействием высоких концентраций диамина, азотной кислоты, фенола при Т свыше 100 °С.

Данные о коррозионной стойкости, описанные выше, относятся к основному полимеру. Добавки, с которыми обычно смешивают эластомер (наполнители и сшивающие агенты), могут взаимодействовать с окружающей средой, даже если сам полимер в этих условиях инертен. Поэтому необходимо знать о содержании добавок. Коррозионные испытания являются наилучшим методом оценки химической стойкости.

Таким образом, оптимальных свойств эластомера можно достичь, составляя резиновые смеси как из природных, так и синтетических каучуков. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, касающийся различных аспектов процессов вулканизации, исследования связи структуры вулканизационной сетки со свойствами резин, закономерности реакций с каучуками отдельных компонентов вулканизующих систем (серы, ускорителей, активаторов и др.), их взаимодействия друг с другом и активации в условиях вулканизации при формировании сетчатых структур в эластомерах.

На сегодняшний день исследование коррозионной стойкости и старения эластомеров, а также методов защиты от этих явлений является чрезвычайно актуальной и наукоемкой задачей.

На рис. 2.1 приведены характеристики основных видов каучуков при работе в наиболее распространенных агрессивных средах при различных температурах.

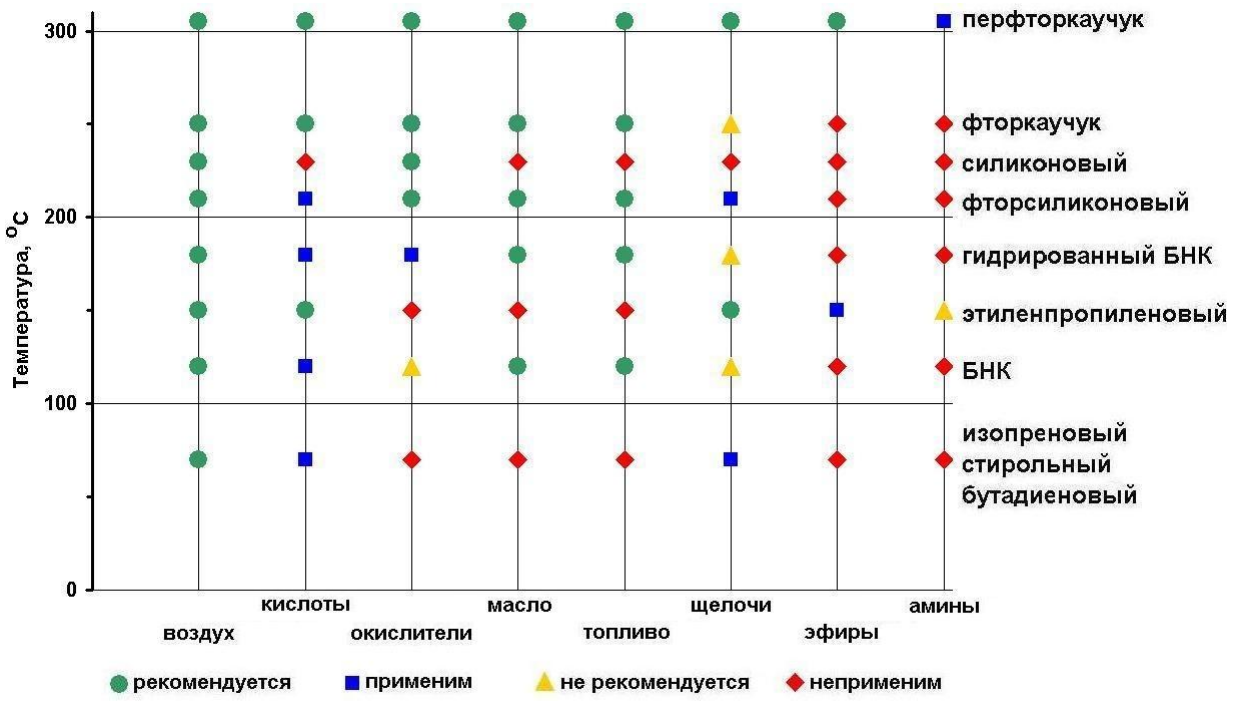


Рис. 2.1. Характерные свойства основных типов каучуков

3. Технологические процессы получения резиновых смесей

3.1. Компоненты резин

Для получения резин с заданным комплексом свойств в рецептуру резиновой смеси кроме вулканизующей группы вводят и другие ингредиенты.

Технический углерод. После каучука наиболее емкими компонентами рецептуры являются наполнители. Наибольшее распространение в качестве наполнителя эластомеров получил техуглерод. Введение его в рецептуру резиновых смесей позволяет увеличить их твердость и прочность. Различные типы техуглерода имеют различное усиливающее действие. К усиливающим наполнителям относится и осажденный диоксид кремния. Для реализации его усиливающего действия необходимо использовать вещества, позволяющие создать непосредственную связь частиц этого наполнителя с молекулами каучука.

Во многих случаях кроме усиливающих используются и так называемые инертные наполнители. Это светлые наполнители, такие, как мел, каолин, некоторые модификации диоксида кремния.

Термин «технический углерод» относится к классу промышленных углеродных продуктов, где углерод находится в форме, которая не встречается в природных материалах. Это полидисперсный порошкообразный материал черного цвета, образующийся в газовой фазе при термическом или термоокислительном разложении углеродсодержащих веществ, преимущественно углеводородов. Техуглерод является основным усилителем резин на основе натурального и синтетических каучуков, а также используется в производстве лаков и красок, пластических масс, искусственного волокна, бумаги, в строительной и электротехнической промышленности.

Высокая потребность в техуглероде объясняется, прежде всего, его уникальными усиливающими свойствами. Наполнение им каучуков существенно влияет на условную прочность резин при растяжении и

многие эксплуатационные характеристики изделия. Даже до вулканизации техуглерод связывается с каучуком и эту смесь невозможно полностью разделить на техуглерод и каучук при помощи растворителей.

По степени кристалличности техуглерод занимает промежуточное положение между кристаллическим графитом и аморфным углеродом с турбостратической (неупорядоченно-слоевой) формой углерода. Основными структурными единицами техуглерода являются «частицы», которые ассоциируются в «агрегаты».

Частица техуглерода представляет собой сфероидальную единицу (рис. 3.1), включающую углеродные полимерные слои различной степени упорядоченности (от двумерных полициклических образований до относительно крупных графитоподобных кристаллитов).

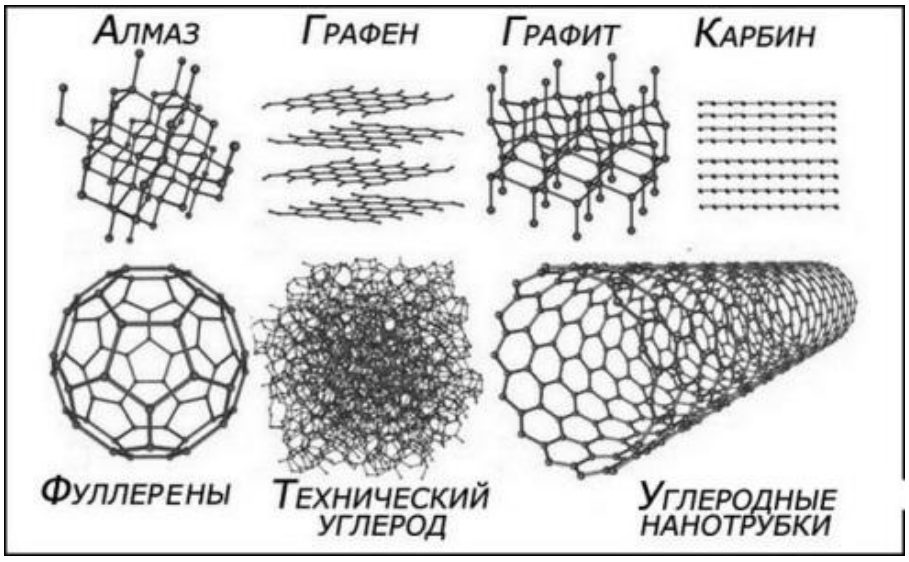


Рис. 3.1. Аллотропные модификации углерода

Агрегат техуглерода представляет собой жесткую коллоидную единицу гроздевидной формы, состоящую из полидисперсных частиц, соединенных химическими (валентными) связями. Они обеспечивают высокую прочность первичных агрегатов, которые являются наименьшей диспергируемой единицей техуглерода, содержащей от нескольких десятков до нескольких сотен сросшихся частиц. Размер и форма агрегатов

так же, как и размеры частиц, являются главными параметрами, обусловливающими свойства техуглерода как усиливающего наполнителя и пигмента. Агрегаты имеют разнообразные формы - от гроздевидных до цепочечных - и разные размеры. Частицы внутри каждого отдельного агрегата незначительно различаются по размерам.

При наличии техуглерода в составе эластомерной композиции следует учитывать, что ее компоненты могут адсорбироваться на поверхности частиц техуглерода и единая сетчатая структура может частично фиксироваться на этих поверхностях.

Мел. Одним из наиболее распространенных наполнителей неорганического происхождения, применяемых в резиновой промышленности, является карбонат кальция $CaC0_3$ (мел). Мел разделяют на природный молотый, химически осажденный и активный химически осажденный.

Природный мел применяют в резиновых смесях на основе практически всех каучуков общего назначения в качестве дешевого инертного наполнителя. Он хорошо диспергируется в каучуках различных типов. Резиновые смеси, наполненные мелом, отличаются высокой пластичностью и хорошими рабочими свойствами, легко каландруются, шприцуются и заполняют пресс-форму.

Химически осажденный мел получают карбонизацией гашеной извести. Этот вид мела характеризуется большей белизной, меньшим размером частиц и более узким их распределением, более высокой чистотой по сравнению с природным мелом. Его использование позволяет улучшить распределение компонентов смеси, снизить выпотевание пластификаторов и т.д.

Основным усиливающим светлым наполнителем, применяемым в резиновой промышленности, является коллоидная кремнекислота. В зависимости от способа получения различают пирогенную (аэросил) и осажденную (белые сажи) коллоидные кремнекислоты.

Аэросил представляет собой высокодисперсный аморфный, малогидратированный, особо чистый диоксид кремния Si02, получаемый гидролизом тетрахлорида кремния в токе кислородоводородного пламени при 1100—1400°С.На поверхности частиц аэросила находятся силанольные (—SiOH) группы, в то время как связи -Si-O-Si- локализованы внутри частиц. Наличие силанольных групп обусловливает гидрофильные свойства аэросила. Их присутствием на поверхности частиц объясняется высокая вязкость резиновых смесей, содержащих аэросил, уже при низком содержании наполнителя (образование водородных связей).

Белая сажа. Получается методом осаждения кислотами из силиката щелочного металла.

Применяется наименование осажденных кремнекислотных наполнителей в России. За рубежом преобладает наименование «силика». Важнейшими характеристиками осажденного кремнеземного наполнителя, определяющими его усиливающую способность, являются удельная поверхность частиц, их морфология (структурность), пористость (количество и размер пор), количество функциональных (силанольных) групп на поверхности. Важнейшим свойством осажденного кремнекислотного наполнителя является его способность к диспергированию.

Пластификаторы. Пластификаторы являются важнейшими компонентами резиновых смесей, которые вводятся для повышения их пластичности при приготовлении и последующей эксплуатации резин. При добавлении пластификаторов происходит снижение вязкости и улучшение их технологических свойств. Все пластификаторы можно разделить на две большие группы: пластификаторы, предназначенные в основном для повышения морозостойкости резины (морозостойкие пластификаторы) и пластификаторы, предназначенные для улучшения технологических свойств (мягчители). Морозостойкие пластификаторы снижают

температуры стеклования и текучести, мягчители снижают только температуру текучести и облегчают таким образом переработку резиновых смесей.

Наибольшее техническое значение имеют сложные эфиры на основе спиртов и ортофталевой, фосфорной, адипиновой, себациновой, азелаиновой, тримеллитовой и других ди- и поли- карбоновых алифатических и ароматических кислот.

Введение мягчителей (масел) в резиновую смесь повышает гибкость макромолекул каучука за счет стерических эффектов, изменения расположения макромолекул в системе каучук-пластификатор, что приводит к уменьшению энергетических взаимодействий, обусловливающих снижение вязкости и образование более текучей системы, т.е. в конечном счете к улучшению технологических свойств и обрабатываемости резиновых смесей. В результате создаются благоприятные условия для лучшего диспергирования техуглерода и других ингредиентов в резиновой смеси, снижения опасности преждевременной подвулканизации, а также уменьшаются энергозатраты, температура, время смешения и переработки смесей. Немаловажным также является экономический фактор: применение масел обеспечивает снижение стоимости смесей.

Из группы нефтепродуктов самое широкое применение, особенно в производстве шин, находят нефтяные масла, которые выполняют роль пластификаторов резиновых смесей. Кроме этого, они используются в качестве наполнителей в производстве маслонаполненных каучуков. Нефтяные масла в полной мере отвечают основным требованиям, предъявляемым к пластификаторам, являются низкомолекулярными органическими соединениями и обладают хорошей совместимостью с неполярными каучуками. Кроме того, нефтяные масла характеризуются химической инертностью и практически не взаимодействуют с другими ингредиентами.

Противостарители. В процессе эксплуатации резиновые изделия подвергаются целому ряду воздействий: тепловому или термическому, механическому, световому, а также воздействию окружающей среды (кислорода и озона воздуха, агрессивных сред и т.д. в зависимости от условий работы). Все эти воздействия приводят к деструктивным либо структурирующим процессам, негативно влияющим на свойства каучуков, на основе которых изготовлена резина, и как следствие - на физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики резинового изделия.

Необратимое изменение структуры полимеров (в частности, резин) в результате воздействия химических и физических факторов, приводящее к ухудшению эксплуатационных свойств изделий, называется старением.

К основным видам старения относятся:

- термическое (старение в результате воздействия высоких температур);
- окислительное (старение под действием кислорода);
- озонное (старение в результате взаимодействия с озоном воздуха);
- световое и радиационное;
- старение под действием агрессивных сред (кислот, щелочей, солей и т.д.);
- старение в результате многократного действия нагрузок.

Для защиты от старения в резиновую смесь вводят противостарители, или стабилизаторы.

Для определения эффективности действия противостарителей в резинах служат следующие показатели (как правило, при повышенных температурах - от 70 до 130 °С):

- индукционный период окисления;
- скорость поглощения кислорода;

- соотношение физико-механических свойств резин, определенных при тепловом или озонном старении, и этих же свойств, определенных в нормальных условиях;

- выносливость резин при многократных деформациях (усталостная выносливость);

- константа химической релаксации напряжений вулканизатов в воздушной и бескислородной среде.

Антиоксидантами называются стабилизаторы, защищающие резину от воздействия высоких температур и кислорода, т.е. предотвращающие термическую и термоокислительную деструкцию. Поскольку эти виды деструкции протекают главным образом по механизму цепных радикальных реакций, основной функцией антиоксидантов является прерывание развития цепных реакций.

В процессе эксплуатации большинство резиновых изделий испытывает многократные деформации - изгиб, растяжение, сжатие, сдвиг, а также совместное их действие. При отсутствии других видов воздействия циклические нагрузки могут приводить к усталостному разрушению резин. Противоутомителями называются стабилизаторы, наиболее эффективно защищающие резины от действий многократных деформаций. Однако в реальности изделия не могут не испытывать одновременно и других негативных воздействий, причем многократные нагрузки не являются наиболее опасным разрушающим фактором, поэтому в качестве противоутомителей как правило используются стабилизаторы комплексного действия, выполняющие одновремен¬но функции антиоксиданта и/или антиозонанта

Антиозонанты вводятся в резиновую смесь для замедления разрушения резин, вызываемого действием озона, который характеризуется высокой реакционной способностью по от- 1 ношению к ненасыщенным каучукам. Химическое взаимодействие озона с двойными связями макромолекул каучуков в условиях статического или

динамического нагружения изделия сопровождается разрывом макромолекул. Несмотря на незначительную концентрацию озона в приземном слое атмосферы, его воздействие может вызывать разрушение резиновых изделий иногда даже до начала эксплуатации, при их хранении или транспортировке. Антиозонанты делятся на две группы, различающиеся механизмами антиозонного действия: на химические и физические.

Светостабилизаторы (антилюксы). Старению под действием света (фотодеструкции) подвергаются при эксплуатации практически все резиновые изделия, причем действие света всегда рассматривается в комплексе с влиянием кислорода. В отличие от теплового старения, которое происходит во всей массе резины, световое старение происходит только в поверхностном слое. Старение каучуков на свету является фотохимическим процессом, причем наиболее негативное влияние оказывают фиолетовая и ультрафиолетовая части спектра.

По механизму защитного действия светостабилизаторы, как и антиозонанты, разделяют на физические и химические. Физический механизм защиты связан со способностью светостабилизаторов поглощать или отражать лучи определенной части спектра и тушить возбужденные состояния макромолекул, возникающие в результате воздействия квантов света.

Светостабилизаторы, действующие по химическому механизму, замедляют цепные реакции, развивающиеся у поверхности полимера в результате действия света.

Белые и светлые резины подвержены световому старению в большей степени, чем темные; так, шинные резины практически не нуждаются в специальной защите от светового старения, поскольку входящий в их состав технический углерод является превосходным отражателем света.

Антирады вводятся в резиновую смесь для повышения радиационной стойкости каучуков. Уменьшение изменений в строении и свойствах

каучуков в результате действия ионизирующего излучения достигается путём модификации (внутренняя защита) или путём введения в них защитных добавок - антирадов (внешняя защита). Внутренняя защита проявляется в сополимерах, содержащих в своём составе ароматические группы (например, в бутадиенстирольных каучуках) и обусловлена процессами внутримолекулярного переноса энергии возбуждения и рассеивания её фенильными кольцами. Внешняя защита каучуков (в основном ненасыщенных) осуществляется главным образом с помощью защитных добавок.

Идеальная защитная система должна работать одновременно по различным механизмам, обеспечивая «перехват» нежелательных реакций на всех стадиях радиолиза. Механизм защиты антирадами осуществляется соединениями, способными:

- рассеивать переданную им энергию электронного возбуждения в виде тепла или длинноволнового электромагнитного излучения без существенных изменений;
- передавать электрон полимерному иону без последующего возбуждения; акцептировать электрон, снижая вероятность реакций нейтрализации с образованием возбуждённых молекул;
- передавать атом водорода полимерному радикалу;
- акцептировать атом водорода, предупреждая его последующие реакции;
- реагировать с полимерными радикалами, образуя стабильную молекулу.

Агенты вулканизации. К вулканизующим агентам относят компоненты резиновых смесей, осуществляющие в процессе вулканизации сшивание макромолекул каучука в пространственную структуру. К ним относятся: сера, некоторые органические полисульфиды, диамины, органические перекиси, хиноны и их производные, диазосоединения, оксиды некоторых металлов, различные смолы.

В связи с тем, что в промышленности находят все большее применения СК новых типов, из которых многие не вулканизуются серой, число соединений, применяемых в качестве вулканизационных агентов, резко возросло. Однако, и по сей день массовая продукция резинового производства изготавливается главным образом из непредельных каучуков, вулканизуемых серой в присутствии ускорителей.

Рассмотрим основные вулканизационные агенты, применяемые в настоящее время.

Сера. Сера принадлежит к веществам, которые в свободном состоянии образуют несколько аллотропных форм с ограниченной термостабильностью. Наиболее распространена α-форма – устойчивые при обычной температуре прозрачные желтые кристаллы ромбической системы. Такая сера имеет температуру плавления около 112 ^{o}C, хорошо растворяется в каучуке.

Для введения в резиновые смеси используют серу в тонкодисперсном состоянии. В резиновой промышленности применяют молотую природную серу высшего сорта со следующими характеристиками, согласно ГОСТ 127-76:

1. Сера, не менее…99,9 %;
2. Зола, не более…0,05 %;
3. Органические вещества, не более…0,06 %;
4. Мышьяк…отсутствие;
5. Влага, не более…0,05 %.

Во избежание подвулканизации при приготовлении смесей в резиносмесителях серу обычно вводят при последующей обработке смеси. При смешении на вальцах серу в некоторых случаях вводят в самом начале до введения других ингредиентов. Только при гомогенном распределении серы можно получить однородныйвулканизат. Поэтому для выбора правильного технологического режима смешения необходимо изучить и

смоделировать процесс растворимости, диффузии и кристаллизации серы в каучуке.

Органические перекиси. Для вулканизации каучуков, не содержащих двойных связей (силоксанового, фторкаучука, этиленпропиленового и др.), широкое применение получили органические перекиси, стабильные при температурах переработки полимеров (около 100 ^{o}C) и легко распадающиеся на радикалы при температурах вулканизации (свыше 130 ^{o}C).

Свободные радикалы, образующиеся при распаде перекиси, отрывают водород от макромолекул полимера, которые при этом взаимодействуют между собой с образованием С-С связей. При наличии в цепи полимера двойной связи перекисный радикал присоединяется преимущественно к ней или отрывает α-метиленовый водород. Причем и в том и в другом случае происходит образование макрорадикалов и последующее возникновение поперечных связей. Наибольшее распространение получили перекиси дитрет-бутила, дикумила и перекись бензоила.

Для вулканизации непредельных каучуков предложено много различных вулкагентов, большинство из которых – соединения, распадающиеся на свободные радикалы или бифункциональные органические соединения (БИФОРС). Под действием таких соединений, способных отрывать от молекул каучуков атомы водорода из α-положения относительно двойной связи, образуются макрорадикалы полимеров. Эти макрорадикалы при последующей рекомбинации образуют С-С поперечные связи. К таким веществам относятся диазосоединения, гексахлорэтан, дибензтиазолилдисульфид и многие другие. Но практическое применение таких соединений ограничено по технологическим и экономическим соображениям.

3.2. Технологический процесс получения резиновой смеси

Производство резин и РТИ представляет собой тесное переплетение механических и химических процессов.

Первая стадия процесса – приемка и складирование исходных материалов. На этой стадии каучук и другие ингредиенты проходят первичные испытания на соответствие требуемым техническим условиям.

Для определенного вида резины последовательность получения и переработки может иметь некоторые особенности, связанные прежде всего с физико–химическими показателями исходных ингредиентов.

Перед переработкой некоторых кристаллизующихся каучуков их предварительно прогревают с целью декристаллизации. Перед этим каучуки, поступившие на склад в виде брикетов, рулонов, кип, режут на мелкие куски или гранулируют. Для придания необходимых технологических свойств многие каучуки подвергают пластикации.

Для получения резины с заданным комплексом свойств готовят резиновую смесь, представляющую собой композицию каучуков и ингредиентов определенного состава. Особо важно соблюдать точные дозировки компонентов для обеспечения воспроизводимости технологии.

Резиновая смесь является вязкоупругой многокомпонентной системой. Для ее получения каучук смешивают с ингредиентами до получения однородной массы. При этом достигается такое взаимное распределение компонентов в смеси, которое обеспечивает однородность физических и химических свойств в любой точке системы. Поскольку некоторые компоненты вводятся в виде более или менее крупных агломератов, процесс смешения сопровождается их измельчением. Сами каучуки до образования между макромолекулами поперечных связей находятся в вязкотекучем состоянии и обладают пластическими свойствами. Ингредиенты в массе каучуков распределяются под действием деформаций сдвига, возникающих при обработке каучуков и ингредиентов в специальных машинах.

При смешении каучуков с ингредиентами происходит не только перемешивание компонентов, но и протекают сложные физико-химические и химические процессы, структурные превращения самих

каучуков под действием механических напряжений и химическое взаимодействие между компонентами резиновой смеси. Характер этих процессов определяется условиями переработки, поэтому резиновые смеси одинакового состава могут иметь различные свойства.

Резиновые смеси являются основным полуфабрикатом при изготовлении различных резиновых изделий. Они обладают свойствами каучука, поэтому при определенном воздействии легко подвергаются формованию с целью получения заготовок.

Стадии изготовления резинотехнических изделий. К основным стадиям технологического процесса изготовления формовых резинотехнических изделий относятся получение заготовок, формование изделий и их вулканизация, механическая обработка вулканизованных изделий.

Получение заготовок. На стадии изготовления заготовок резиновой смеси, как правило, им придается форма, приближающаяся к форме готового изделия РТИ. Эта стадия обычно включает две операции — обработку резиновой смеси давлением и последующую ее резку. Наиболее распространенными способами обработки резиновых смесей давлением являются каландрование и экструзия. Оба процесса осуществляются непрерывно.

При каландровании резиновые смеси получается лентообразной формы и заданной толщины, установленной ширины и необходимой длины. Одним из основных параметров, определяющих процесс каландрования, является величина давления резиновой смеси в зазоре между валками. В условиях течения аномальной жидкости максимальное давление возникает на некотором расстоянии от минимального зазора в зоне втягивания и истечения обрабатываемой резиновой смеси. В самом зазоре давление составляет несколько больше половины максимального.

Основным требованием к каландрованному материалу является точность размеров толщины по всей площади ленты. Для контроля

толщины применяются автоматические регистрирующие приборы которые обычно устанавливают на приемном транспортере. Для каландрования важное значение имеет температурный режим. Температура поверхности валков регулируется путем подачи во внутрь охлаждающей воды. При производстве заготовок с использованием каландрования необходимо учитывать каландровый эффект резиновой снеси.

При каландровании наблюдается деформация трех видов:

- упругая (мгновенная), при которой происходит выпрямление цепей полимера;

- высокоэластическая, при которой происходит выпрямление элементов цепи полимера;

- необратимая (пластическая), соответствующая скольжению цепей полимера относительно друг друга.

Величину последних двух видов деформаций можно до известной степени регулировать изменением температуры и времени механического воздействия на резиновую смесь. Следствием деформации, происходящей при механическом воздействии, является ориентирование структуры с параллельным расположением макромолекул. Для снятия или уменьшения величины каландрового эффекта используют нагрев резиновой смеси.

Вторым наиболее распространенным способом формования резиновых смесей для получения заготовок является экструзия. Процесс экструзии осуществляется на червячных машинах.

Процесс экструзии зависит от:

- механического и термического воздействия на материал (пути и скорости частиц материала, величины и направления действующих на них сил и моментов, интенсивности охлаждения и нагрева резиновой смеси на разных стадиях экструдирования);

- условий питания экструдера.

В настоящее время экструдеры являются машинами холодного питания. В таких машинах разогрев и гомогенизаиия резиновой смеси осуществляются более равномерно.

Считается, что при экструзии резиновой смеси:

- процесс изотермический;

- резиновая смесь — вязкая, несжимаемая, ньютоновская жидкость;

- течение смеси по каналам нарезки шнека установившееся;

- при определении производительности существенным считается лишь изменение составляющей скорости по координатам.

В настоящее время для экструзии резиновых смесей с последующей их резкой на заготовки используются машины плунжерного типа, у которых процесс экструдирования выполняется периодически. Основное преимущество этих машин состоит в относительной простоте управления технологическим процессом за счет поддержания температурного режима материального цилиндра, требуемой величины давления и скорости выдавливания резиновой смеси через профилирующую шайбу.

При работе на этих машинах в материальный цилиндр закладывается подогретая резиновая смесь, которая затем выдавливается плунжером через формующий инструмент. Перемещение плунжера осуществляется гидроцилиндром.

Резка резиновых заготовок. После того как резиновые смеси обработаны давлением и получила определенную форму, осуществляется операция резки, которая и завершает процесс производства заготовок.

Процесс изготовления изделия из резины должен предусматривать:

- минимальное количество отходов;

- получение точных по форме и размерам, а в некоторых случаях по массе, заготовок из сырой резины;

- минимальные деформации заготовок (растяжение, сжатие, смятие), которые могут изменить их размеры и форму;

- возможность быстрого перехода на резку заготовок других видов и размеров;

- максимальную механизацию и автоматизацию процесса.

Из экструдированного профиля заготовки получают резанием с помощью плоских или дисковых ножей, а из каландрованного листа, как правило, резанием штанцевыми ножами, имеющими замкнутый контур.

Для устранения слипания нарезанных заготовок в процессе хранения осуществляется их обработка антиадгезивными средствами. Природа воздействия антиадгезивных средств на резиновые смеси объясняется их способностью снижать свободную или поверхностную энергию и тем самым препятствовать слипанию контактирующих поверхностей.

В качестве сухих антиадгезивов применяют тальк, мел, каолин, стеорат цинка, углекислую магнезию и другие вещества.

В последнее время использование сухих антиадгезнвов ограничено. Сухие антиадгезивы заменяются различными смазками, эмульсиями, суспензиями, поверхностно-активными веществами, которые можно наносить на материал путем пульверизации, разбрызгивания или макания с последующей сушкой или без нее.

Суспензии — это системы, в которых мелкие твердые частицы взвешены в жидкости. В состав суспензий входит хозяйственное мыло, жидкое мыло, сажа, каолин, тальк, вода и другие вещества. Приготовление суспензий, как правило, идет в два этапа - получение концентрата и разбавление последнего до рабочей концентрации.

Эмульсии — дисперсные системы, в которых обе фазы жидкие, причем они нерастворимы или малорастворимы друг в друге. Обязательными компонентами эмульсий являются диспергируемая жидкость, дисперсионная среда и стабилизатор.

Формование резиновых изделий. Формование резинотехнических изделий любой сложности является одной из основных стадий технологического процесса изготовления изделия из резины и заключается в

доведении перерабатываемой смеси до вязкотекучего состояния (обычно за счет разогрева смеси) и придания ей необходимой формы. Осуществляется это различными способами, наибольшее распространенным методом являет горячее прессование. В основе формования лежит течение резиновых компазиций под воздействием давления. Основными параметрами формования являются давление, приложенное к смеси, температура смеси и формы, скорость и время формования.

На протекание процесса и свойства получаемых изделий оказывают существенное влияние конфигурация и размеры формы, свойства смеси (реологические, теплофизические, вулканизационные и т. д.), особенности пластикации и разогрева смеси, характер течения, способ передачи давления, обогрев формы и др.

При формовании изделий одновременно протекают гидродинамические, тепловые, релаксационные процессы, а также процесс подвулканизации. При этом параметры каждого процесса непрерывно изменяются.

Вулканицация. Сырая резина проходит процесс вулканизации. Вулканизация представляет собой соединение макромолекул каучука по реакционноспособным участкам поперечными химическими связями и, как правило, сопровождается тепловыми, окислительными, полимеризацнонными явлениями. Количество и структура возникающих химических связей зависят от способов вулканизации, наибольшее распространение из них получили следующие:

- горячая (или серная), применяемая чаще всего при изготовлении изделий из резиновых смесей на основе каучуков общего назначения;

- холодная (при помощи хлористой серы);

- перекисная (нагреванием каучуков, синтезированных на основе диенов, с органическими перекисями);

- синтетическими смолами (для бутилкаучука);

- бессерная при помощи дималеймидов (для этиленовых и этиленпропиленовых каучуков);

- радиационная (каучуки на основе диенов) и на базе ультрафиолетового света (фотовулканизация).

В зависимости от количества химических связей (определяющего степень сшивания каучука) и их структуры значительно изменяются модуль, твердость, относительное удлинение, остаточные деформации, устойчивость к набуханию, сопротивление разрастанию пореза, теплообразование, динамическое затухание и эластичность по отскоку при повышенной температуре резиновых смесей и вулканизатов. В меньшей степени изменяются прочность на разрыв, эластичность по отскоку и гистерезис при комнатной температуре, а также сопротивление истиранию, газопроницаемость, морозостойкость, электрическое сопротивление.

Процесс вулканизации состоит из четырех стадий:

1. Подвулканизация – стадия, в конце которой из-за образования части поперечных химических связей сырая резина теряет способность к пластическому течению;

2. Недовулканизацня – стадия, которая характеризуется увеличивающейся степенью вулканизации; при этом свойства вулканизатов изменяются монотонно, приближаясь к максимальным значениям;

3. Оптимум вулканизации - стадия, при которой резинотехническое изделие любой сложности достигается наилучшее сочетание физико-механических свойств, в частности максимальные прочность на разрыв и сопротивление старению;

4. Перевулканизация — стадия, в которой для многих синтетических каучуков еще несколько повышается модуль. При перевулканизации сырая резина из натурального и синтетического изопренового каучуков характеризуется уменьшением степени сшивки. Наступает реверсия

вулканизации, когда распадается большее количество связей, чем образуется вновь.

Наилучшие сочетания свойств — прочности на разрыв, модуля, устойчивости к старению, сопротивления истиранию — характерны для оптимума вулканизации. Однако устойчивость к набуханию, теплообразование, морозостойкость, эластичность, остаточное удлинение и сжатие, динамический гистерезис приобретают наиболее желательные значения в области слабой перевулканизации. Сопротивление разрастанию пореза, динамическое сопротивление образованию трещин, относительное удлинение достигают максимальных значений в стадии слабой недовулканиэации.

В области значительной перевулканизацни, особенно при склонности резиновых смесей к реверсии, большая часть свойств ухудшается. Промежуток времени вулканизации в течение которого сохраняются оптимальные или близкие к ним показатели, называется плато вулканизации.

Скорость вулканизации резиновой смеси определяет продолжительность вулканизации и производительность процесса изготовления формового изделия. Значение скорости, необходимое как для выбора параметров технологического процесса, так и для расчета параметров реализующего этот процесс оборудования.

Наиболее распространенным способом технической вулканизации РТИ в промышленности является вулканизация под давлением в формах, обогреваемых паром или электрическими элементами, так называемые закрытые формы обогрева. Реализуются они на прессовом оборудовании и оборудовании для литья под давлением.

При открытых способах обогрева в качестве теплоносителей используется горячий воздух, пар (насыщенный или перегретый), паровоздушная смесь, вода при атмосферном давлении или выше атмосферного. За последнее время более широкое применение находит

нагрев вулканизуемой смеси токами высокой частоты, а также вулканизация в растворах и расплавах солей.

По мере развития промышленности изготовления резинотехнические изделия любой геометрии, применяют все более высокие температуры вулканизации, что позволяет резко сократить продолжительность процесса.

Скорость прогрева вулканизуемой смеси и равномерность температуры по всей массе вулканизуемого изделия так же, как и температура, существенно влияют на время вулканизации, производительность используемого оборудования и качество получаемого продукта.

Теплотехнические факторы изготовления РТИ (повышение параметров теплоносителей и коэффициентов их теплоотдачи, увеличение температуропроводности вулканизационных элементов и вулканизуемого изделия, использование новых, более эффективных видов обогрева) являются наряду с рецептурными и конструктивными основами определяющими для интенсификации режимов вулканизации изделия из резины.

Механическая обработка вулканизованных резиновых изделий. Данная стадия изготовления резинотехнического изделию любой сложности заканчивается обработкой их после вулканизации. Основными видами этой обработки являются удаление выпрессовок (облоя) и обработка резанием рабочих поверхностей резинового изделия.

Механическая обработка рабочих поверхностей формовых РТИ производится в тех случаях, когда получение удовлетворительного качества невозможно методом формования. Формовые изделия из резины проходят механическую обработку в том случае, если невозможно получить требуемую точность при формовании в гнездах формы. Часто это встречается при изготовлении изделий для тормозных гидравлических систем (кольца прямоугольного сечения, втулки и т. д.).

Для удаления облоя с формовых резиновых изделий используются два способа:

- резание ножами и шлифовка,

- удаление облоя с использованием низких температур.

Из приспособлений, реализующих первый из способов, получили распространение механические обрезатели заусенцев. Режущая часть их состоит из двух дисковых ножей, оси вращения которых расположены под прямым углом.

В последнее время широко применяется групповое штанцевание формовых РТИ. Оно заключается в том, что при проектировании форм заранее планируют получение в плоскости разъема облоя толщиной 0,3—1 мм. Этим облоем изделия многогнездной формы соединены друг с другом в виде «коврика». После съема с пресса «коврик» закладывается в групповой штанец, в котором каждое изделие попадает в свое гнездо. Вырубка изделий с одновременным удалением облоя осуществляется на прессе.

Для компенсации отклонений по высоте как одного штанца *(в* его различных частях), так и штанцев в комплекте (при групповом штанцевании) под рабочую плиту устанавливают упругие амортизаторы (обычно прокладки из эбонита), которые устраняют перегрузку деталей пресса при работе штанцем, изготовленным по нижнему допуску. Естественно, что при штанцевании будет затрачиваться дополнительная энергия на деформацию как амортизатора, так и деталей пресса.

При удалении облоя шлифованием используются приспособления, в которых на вращающейся оправке закрепляется резиновое изделие с последующим воздействием на нее вращающегося абразивного круга.

У некоторых изделий удаление облоя осуществляют сыпучим абразивным материалом в шлкфовальных барабанах. Для этой цели применяют цилиндрические барабаны, вращающиеся вокруг горизонтальной оси. В качестве шлифующего материала для изделий из

мягкой резины применяют молотый кирпич, для жестких резин — пемзовый порошок. Обрабатываемые изделия из резины с абразивным материалом загружают в барабан одновременно, затем барабан приводится в движение. Обработка формового изделия из резины не только ведет к удалению облоя, но и к снятию слоя материала по всей поверхности изделия. Если требуется усилить эффект шлифования, внутреннюю поверхность барабана футеруют наждачной бумагой, а ось вращения барабана располагают под углом к его геометрической оси. В этом случае происходит наиболее эффективное встряхивание содержимого барабана.

Перспективным способом удаления облоя с формовых РТИ является обработка их с использованием низких температур. Достоинством способа является его универсальность и высокая производительность. Суть способа с использованием низких температур заключается в том, что при отрицательной температуре резина теряет вязкоупругие свойства, превращаясь в твердое тело, а облой, толщина которого составляет 0,05—0,8 мм, становится хрупким и при механическом воздействии на него легко сламывается. При этом процесс обработки ведут таким образом, чтобы изделие заморозить на глубину, примерно равную толщине облоя. Полное замораживание изделия нежелательно (возможно частичное повреждение наружной поверхности РТИ и увеличение расхода хладагента).

В качестве хладагента наибольшее применение получили жидкий азот и двуокись углерода (сухой лед). Чаще используется двуокись углерода, так как этот вид хладагента позволяет сравнительно легко вести процесс обработки без полного замораживания изделия.

Сухой лед, размельченный с помощью дробилок, в виде порошка вводится в барабан вместе с обрабатываемыми деталями. Недостатком этого хладагента является то, что при хранении и дроблении теряется около 15% льда.

Средний расход сухого льда или азота на 1 кг обрабатываемых изделий составляет от 0,5 кг (для больших изделий) до нескольких

килограммов в случае обработки изделий из резиновых смесей на основе силиконовых каучуков.

Формовое изделие из резины обрабатывается с использованием вибрационных устройств, этот метод наиболее интересен. Суть способа заключается в помещении на вибрирующую наклонную плоскость замороженных деталей совместно с наполнителями в виде керамических шариков диаметром 3—6 мм. Падение и удары шариков об изделия за счет вибрации способствуют обламыванию облоя. Установки этого типа позволяют вести удаление облоя непрерывным способом.

Наиболее перспективным способом удаления облоя с формовых резиновых изделий является дробеметный, который состоит в том, что с помощью турбины струя металлической или пластмассовой дроби направляется на предварительно замороженные изделия.

3.3. Испытания резиновых смесей

С точки зрения эксплуатационных свойств термин резина является неопределенным, поскольку границы колебаний физико–химических свойств резины чрезвычайно широки. Эти свойства определяются видом и соотношением количеств основного сырья и ингредиентов смеси, а также режимом вулканизации.

Действительно, отклонения от стандартных качеств отдельных составляющих смеси, малейшее изменение режима вулканизации может весьма сильно сказаться на механических свойствах конечного продукта.

Именно поэтому особое место на резиновых предприятиях уделяется механическим испытаниям, сопровождающим каждый этап процесса, вплоть до отбраковки готовых изделий. Результаты этих испытаний позволяют судить о качестве резины и режимах ее обработки, об однородности изделий и их работе при дальнейшей эксплуатации.

Работа резины в конструкциях, с точки зрения испытываемых ею механических нагрузок, является весьма сложной. Например, элементы

покрышек подвергаются одновременно сжатию, изгибу и истиранию, резинокордные ремни работают на растяжение, изгиб и сжатие.

В настоящее время в России принят ряд стандартов для механических испытаний резин и РТИ. При разработке данных методик особое внимание уделялось отличию синтетических видов каучука от натурального. Например, синтетический каучук более чувствителен к изменению температуры и его механические показатели сильно зависят от длительности воздействия нагрузки.

С точки зрения методологии все механические испытания резин можно подразделит на статические и динамические, которые в свою очередь подразделяются на испытания при однократных и многократных деформациях. Последний вид испытаний известен сравнительно недавно (с 50х годов XX века), но является наиболее объективным.

Итак, классифицируем методы испытания резин:

1. Методы оценки прочности и сопротивления разрушению(ASTM D 412, ASTM D 624, ISO 34-2);
2. Упруго-гистерезисные свойства(ISO 7619, ASTM D 1456, ASTM Д 1415, ISO 4662, ASTM D 1054);
3. Усталостные испытания (ISO 6943, ISO 132, ASTM D 813);
4. Методы оценки стойкости к старению (DIN 53508,ISO188, ASTM D 3395);
5. Методы определения плотности (ГОСТ 267-75, ISO 2781);
6. Химические испытания.

Ниже рассмотрим некоторые методы.

Испытание на растяжение. Это наиболее распространенный вид испытаний. Связано это с тем, что подобное напряженное состояние легко удержать в течении определенного времени и достаточно легко экспериментально воспроизвести.

Испытание на растяжение проводят на разрывных машинах, где вулканизованный резиновый образец, имеющий форму двусторонней

лопатки для закрепления в зажимах, растягивается с определенной скоростью (обычно 500 мм/мин), и при этом измеряется напряжение. В ASTM D412 и ISO 37 подробно описывается стандартная методика, используемая для определения напряжения при удлинении резины.

В отличие от металлов, кривая нагрузка–удлинение для «типичной» резины не имеет (или имеет на очень небольшом участке) линейной области. Следовательно, не практикуется расчет модуля Юнга, который представляет собой угол наклона прямой линии, проведенной тангенциально к кривой и выходящей из ее начала. Вместо этого определятся напряжение при выбранном удлинении.

На прочность при растяжении, могут повлиять плохое смешение и диспергирование, присутствие примесей, недовулканизация, перевулканизация, пористость и другие факторы. Недиспергированные частицы различных ингредиентов смеси, например, агломераты технического углерода, вызывают концентрацию напряжений в процессе растяжения резиновой лопатки, приводя к преждевременному разрушению при низких напряжениях. Примеси, такие как загрязнения или фрагменты бумаги, также могут вызвать разрушение лопатки при более низком напряжении. Летучие компоненты смеси также могут привести к образованию пор в процессе вулканизации. Эти пустоты также могут снизить прочность при растяжении. И, наконец, резина, изготовленная в лаборатории, обычно имеет более высокую прочность при растяжении, чем производственная резина, поскольку в лабораторных условиях обычно достигается более качественное диспергирование.

Твердость резин. Определение твердости — это простое, недорогое и быстрое испытание, которое используется повсеместно в резиновой промышленности. Твердость определяется по сопротивлению резины деформации под действием силы, приложенной к твердому индентору. Это приводит к измерению «модуля» резины при очень малой деформации. Если сила прикладывается к индентору с постоянной нагрузкой, то этот

метод называется Международной твердостью в единицах МГТР (Международные градусы твердости резины), который описан в ASTM D1415 или ISO 48. В этом испытании обычно используется полусферический индентор.

Если сила прикладывается к индентору через пружину, то это метод измерения твердости на дюрометре (обычно маленький карманный прибор), описанный в ASTM D2240 и ISO 7619. В этом методе используется шкала Шор А, которая схожа, но не идентична шкале МГТР, и шкала Шор Д, которая используется для испытания вулканизатов с большой твердостью. В этих методах также используются и другие шкалы. Общепринятого перехода от значений по шкале Шор А к значениям шкалы Шор Д не существует, а есть только грубое приближение. Кроме того, тип индентора по Шору (усеченный конус) отличается по геометрии от индентора МГТР (полусфера). Твердость по Шору является более распространенным методом, поскольку помещающийся в руке дюрометр является транспортабельным, и может быть использован как в лаборатории, так и на заводе.

Испытания на твердость являются отчасти грубыми измерениями и могут проводиться только при очень ограниченных деформациях, что может не соответствовать эксплуатации изделия. Кроме того, данные, полученные в результате этих испытаний, могут иметь большой разброс. Плохая воспроизводимость результатов обусловлена неравномерностью толщины образца, различиями во времени пребывания индентора в образце, тем, как прибор был установлен и применен, влиянием краев образца (когда испытание проводится слишком близко к краю образца), или, например, различиями в геометрии образца. Следовательно, эти испытания на твердость не следует считать реальным измерением конструкторского или технического свойства. Но это быстрый и простой метод определения значительных различий в свойствах резины.

Испытания на набухание резин. Для обеспечения герметичности гидросистемы на поршни и цилиндры ставят резиновые уплотнительные манжеты. Необходимое уплотнение обеспечивается, когда под воздействием тормозной жидкости манжеты несколько набухают и их уплотнительные кромки плотно прилегают к стенкам цилиндра. При этом недопустимо как слишком сильное набухание манжет, так как может произойти их разрушение при перемещении поршней, так и усадка манжет, чтобы не допустить утечки жидкости из системы. Испытание на набухание резины осуществляется при выдерживании манжет или образцов резины в жидкости при 70 и 120° С. Затем определяется изменение объема, твердости и диаметра манжет. Если требуется получить информацию о поведении резины при эксплуатации в контакте с определенной жидкостью, то следует выбирать для испытания, по возможности, именно эту жидкость. Товарные жидкости не всегда имеют постоянный состав, поэтому при проведении испытаний рекомендуется использовать для контроля стандартные жидкости с известными характеристиками. Минеральные масла и топлива, поставляемые по одним нормативным документам, значительно различаются по химическому составу. Анилиновая точка минерального масла является показателем содержания ароматических веществ и помогает характеризовать воздействие данного масла на резину. При использовании в качестве жидкости для испытания минерального масла протокол испытания должен включать: плотность, показатель преломления, вязкость и анилиновую точку или содержание ароматических соединений в данном масле [ГОСТ Р ИСО 1817-2009].

В работе исследованы следующие свойства модельных резин:

Физико-механические свойства:

1. Прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве – по ГОСТ 270;

2. Твердость по Шору А – по ГОСТ 263;

3. Теплостойкость при длительном воздействии температур 150 °С, 130°С;

4. Относительная остаточная деформация при постоянном сжатии – ГОСТ 9.029;

5. Релаксация напряжения при сжатии – ГОСТ 9982;

6. Морозостойкость в диапазоне температур -10 ÷ -50 °С;

7. Температурный предел хрупкости – по ГОСТ 7912;

8. Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия – по ГОСТ 13808.

Реологические свойства:

1. Вязкость по Муни – по ГОСТ 10722.

Технологические свойства:

2. Литье под давлением – на вулканизационном прессе в литьевой пресс-форме;

3. Масло-, щелоче- и водостойкость по изменению массы резин после выдержки в жидких средах:;

4. СЖР-3, СЖР-7 – аналогах углеводородных масел и топлив соответственно;

Испытания проводились по ГОСТ 9.030

3.3.1. Определение вулканизационных характеристик на вулкаметре

Материалы, инструмент, оборудование: прибор с колеблющимся ротором с биконическим диском, резиновая смесь.

Прибор с колеблющимся ротором с биконическим диском состоит из следующих основных узлов:

Испытательная камера (рис. 3.2), представляющая собой две цилиндрические полуформы с калиброванными температурными датчиками, изготовленные из стали, закрепленные в двух плоскопараллельных обогреваемых плитах (подвижной верхней и неподвижной нижней), в которых расположены термонагревательные

элементы. На внутренних поверхностях полуформ нанесены радиальные канавки прямоугольной формы под углом 20°С друг к другу. Нижняя полуформа в центре имеет отверстие для ввода стержня ротора. Для предупреждения затекания испытуемого материала в зазоре между стержнями ротора и нижней полуформой должно быть уплотнительное кольцо из материала с низким коэффициентом трения. Верхняя плита соединена со штоком устройства для закрытия испытательной камеры.

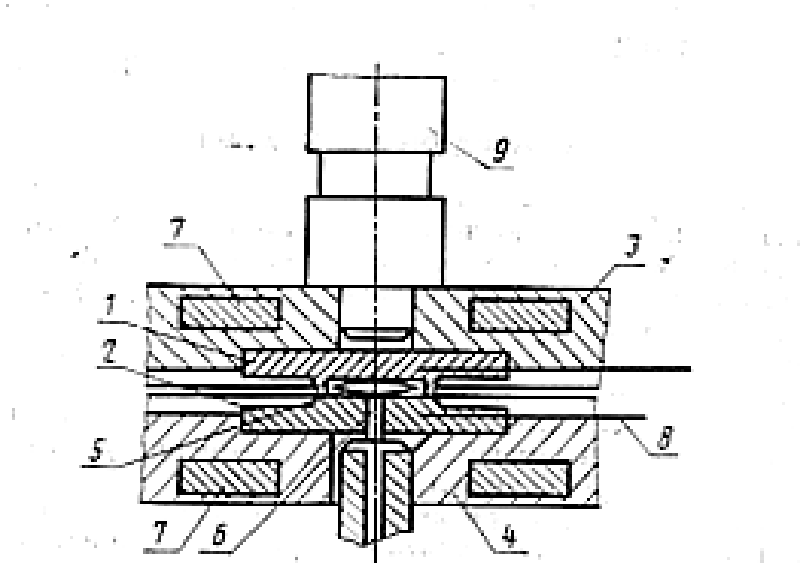


Рис. 3.2. Испытательная камера:

1 – верхняя полуформа, 2 – нижняя полуформа, 3 – верхняя плита, 4 – нижняя плита, 5 – ротор, 6 – уплотнение, 7 – термонагревательные элементы, 8 – калиброванные температурные датчики, 9 – шток

Ротор, изготовленный из стали, представляющий собой цилиндрический стержень с неподвижно соединенным с ним биконическим диском. Диск на обеих поверхностях имеет канавки, которые на верхней и нижней поверхностях смещены на 5° друг относительно друга. Стержень ротора заканчивается четырехгранником, с помощью которого он закрепляется на приводном валу.

Устройство для закрытия испытательной камеры, состоящее из пневматического цилиндра, поршня и штока, на котором крепится верхняя обогревательная плита.

Терморегулирующее устройство, обеспечивающее обогрев полуформ в диапазоне от 100 до 200 °С с поддержанием заданной температуры с погрешностью ±0,5 °С.

Регистрирующее устройство (автоматический самопишущий прибор), обеспечивающее измерение и регистрацию во времени крутящего момента, соответствующего максимальной величине деформации, с погрешностью не более 0,5 %.

Подготовка образцов. Образцы для испытания могут быть любой формы, обеспечивающей полное заполнение испытательной камеры, объемом от 8,0 до 8,5 $см^3$, что соответствует массе около 10 г. Образцы получают прессованием при температуре не выше 50 °С или вырубают при помощи круглого ножа.

Проведение испытания. Полуформы размыкают после достижения заданного значения температуры (160 °С), включают привод ротора, помещают образец на колеблющийся ротор и смыкают полуформы. Время выполнения операции должно быть не более 15 с. При испытании липких смесей для предотвращения загрязнения камеры допускается в качестве прокладки использовать целлофановую пленку толщиной не более 0,03 мм между поверхностями полуформ и образцом. В момент смыкания полуформ включают (или включается автоматически) самопишущее устройство, на диаграмме которго регистрируется кривая кинетики вулканизации. По истечении времени испытания полуформы размыкают и извлекают образец.

Испытание считают законченным, когда:

1. Крутящий момент достигает равновесного значения;
2. Наблюдается уменьшение крутящего момента после достижения максимального значения;

3. Скорость увеличения крутящего момента становится постоянной.

3.3.2. Определение вязкости и способности к преждевременной вулканизации

Материалы, инструмент, оборудование: испытательная камера, устройство для закрытия испытательной камеры, шкала измерения крутящего момента на оси ротора, резиновая смесь.

Испытательная камера. Испытательная камера (рис. 3.3) состоит из двух цилиндрических полуформ, закрепленных соответственно в двух плоскопараллельных плитах (подвижной и неподвижной), и ротора, представляющего собой стержень с дисковой головкой. На плоских и боковых поверхностях цилиндрических полуформ и дисковой головки ротора должна быть нанесена насечка прямоугольной формы. На плоских поверхностях цилиндрических полуформ и дисковой головки ротора допускается также радиальная (V-образная) насечка. Высоту испытательной камеры и ротора следует измерять от вершины насечки, имеющейся на их плоских поверхностях. Ротор, расположенный в центре испытательной камеры, должен легко выниматься и вставляться в нее. Затекание материала в зазор между стержнем ротора и поверхностью отверстия в нижней полуформе, в которое вставляется ротор, не допускается. Несовпадение осей испытательной камеры и ротора не должно быть более 0,013 мм.

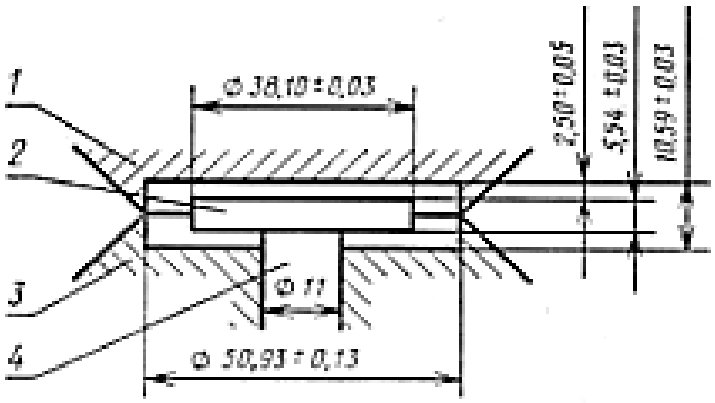


Рис. 3.3. Испытательная камера:

1 – верхняя цилиндрическая полуформа, 2 – дисковая головка ротора, 3 – нижняя цилиндрическая полуформа, 4 – стержень ротора

Устройство для закрытия испытательной камеры. Закрытие или открытие испытательной камеры производят при помощи специального устройства пневматическим, гидравлическим или механическим способом. Это устройство должно обеспечить надежное закрытие испытательной камеры и удерживание ее в таком виде в течение всего процесса испытания.

Шкала измерения крутящего момента на оси ротора. Шкала измерения крутящего момента на оси ротора (момента вязкого сопротивления испытуемого материала) должна быть линейной, градуированной в условных единицах вязкости по Муни и обеспечивать измерение вязкости от 0 до 150 единиц по Муни с погрешностью не более ±0,5 единиц по Муни.

За температуру испытания принимают равновесную температуру, которая устанавливается в пустой закрытой испытательной камере с ротором (для определения вязкости по Муни – 100 °С, для определения t_5 – 120 °С).

Подготовка образцов. Каждый образец состоит из двух дисков диаметром 45-50 мм и толщиной 6-8 мм. Один из дисков должен иметь в центре отверстие диаметром 10-12 мм для стержня ротора. Диски заготавливают вырубными ножами из пластин каучука или резиновой смеси.

Проведение испытания. Образец в закрытой камере прогревается при температуре испытания в течение 1 мин, после чего приводится во вращение ротор. Вязкость измеряют значением крутящего момента на оси ротора по истечении 4 мин от начала вращения ротора. При отсутствии автоматической записи вязкости следует начать наблюдение за показаниями шкалы прибора за 30 с до заданного времени измерения. Наименьшее показание, полученное в течение этого времени, принимают за вязкость.

Способность резиновых смесей к преждевременной вулканизации характеризуют началом и скоростью подвулканизации. Для определения начала и скорости подвулканизации регистрируют показатель t_5, характеризующий время в минутах от начала испытания, при котором вязкость образца превышает минимальную на 5 единиц. При определении способности резиновых смесей к преждевременной вулканизации продолжительность предварительного прогрева образца учитывают как время испытания; испытание проводят до тех пор, пока вязкость не превысит минимального значения на 5 единиц по Муни. Если вязкость образца через 45 мин от начала испытания не превысит минимальную на 5 единиц, испытание заканчивают.

3.3.3. Определение твердости резин

Материалы, инструмент, оборудование*:* образцы, микрометр.

Твердометр ТМ-2 смонтирован в корпусе, в котором сверху имеется головка. Рабочим органом является игла, проходящая через пластинку и находящаяся под давлением плоской тарированной пружины. Игла связана со стрелкой, которая показывает твердость по условной шкале в единицах

от 0 до 100. Для замера твердости прибор устанавливают на образец до соприкосновения с ним пластины и шайбочки. В зависимости от твердости тела игла выталкивается давлением резины на определенную глубину прибора. При этом стрелка смещается на определенное число делений.

Перед началом работы правильность показаний прибора проверяется путем использования вместо образца контрольной пластинки с гнездами. При этом значение твердости, фиксируемое по шкале, должно соответствовать твердости, указанной на пластинке. До соприкосновения иглы твердонометра ТМ-2 с образцом стрелка показывает 0.

Подготовка образцов. Для испытания применяются образцы в виде шайб или квадратов. Диаметр шайб или сторона квадрата должны быть равными 5 см, толщина не менее 6 см.

Проведение испытания. Принцип испытания заключается в определении степени погружения в образец иглы стандартных размеров под действием тарированной пружины. Образец помещают на ровную металлическую или стеклянную поверхность. Прибор устанавливают на образец до полного соприкосновения с ним площадки и шайбочки. Давление, производимое рукой на прибор должно быть таким, чтобы создать контакт шайбочки или пластинки с поверхностью образца. Нажатие на головку прибора осуществляется медленно. Образец испытывается не менее чем в трех точках.

3.3.4 Определение предела прочности при разрыве, относительного и остаточного удлинений

Материалы, инструмент, оборудование: резиновая пластина вулканизаванная, краска для меток, мыльный раствор, подкладочная пластина, линейка миллиметровая, секундомер, микрометр, штамп.

Для вырубания образцов из резиновых пластин применяют штанцевые ножи. (рис. 3.5)

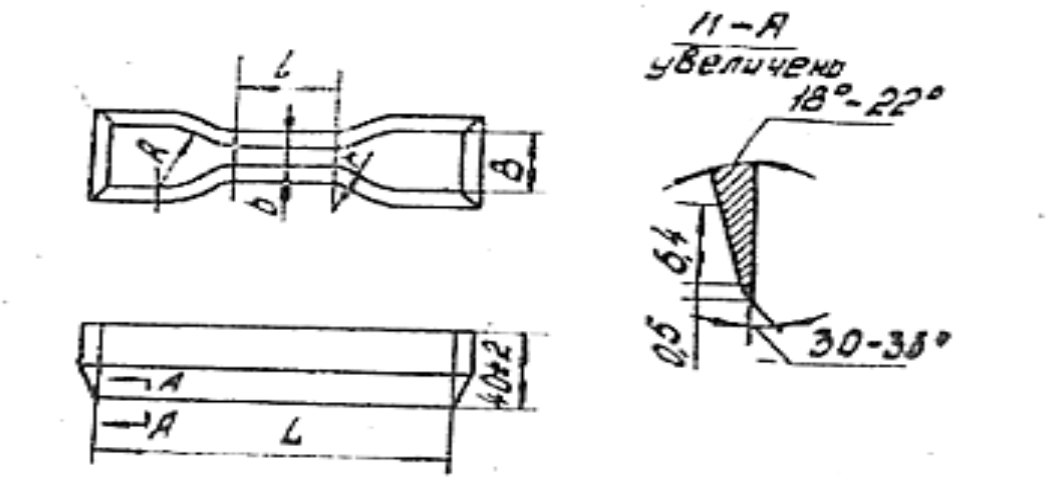


Рис. 3.4. Штанцевый нож для вырезки образцов

Вырубание образцов производят на прессах с рычажным или пневматическим приводом, испытание резин на растяжение осуществляется на разрывных машинах с маятниковыми силоизмерителями (рис. 3.6). Крепление образцов по меткам осуществляется с помощью зажимов. Верхний из них связан с механизмом, нижний – с электродвигателем. Скорости деформации задаются от 100 до 1000 мм/мин. Усилие от верхнего зажима передается на маятник, который при этом отклоняется по дуговой шкале. Поступательное движение маятника преобразовывается во вращательное движение стрелки по циферблату. Подвижная стрелка увлекает неподвижную, оставляя ее на максимальном значении нагрузки при возврате маятника после разрушения образца. Длина рабочего участка замеряется с помощью линейки по меткам на образце. Шкала линейки проградуирована в процентах или миллиметрах.

На щите смонтировано пишущее устройство для записи диаграммы растяжения. В настоящее время подобные машины имеют автоматическое регистрирование поведения образца при разрыве с электронным обсчетом и записью показателей.

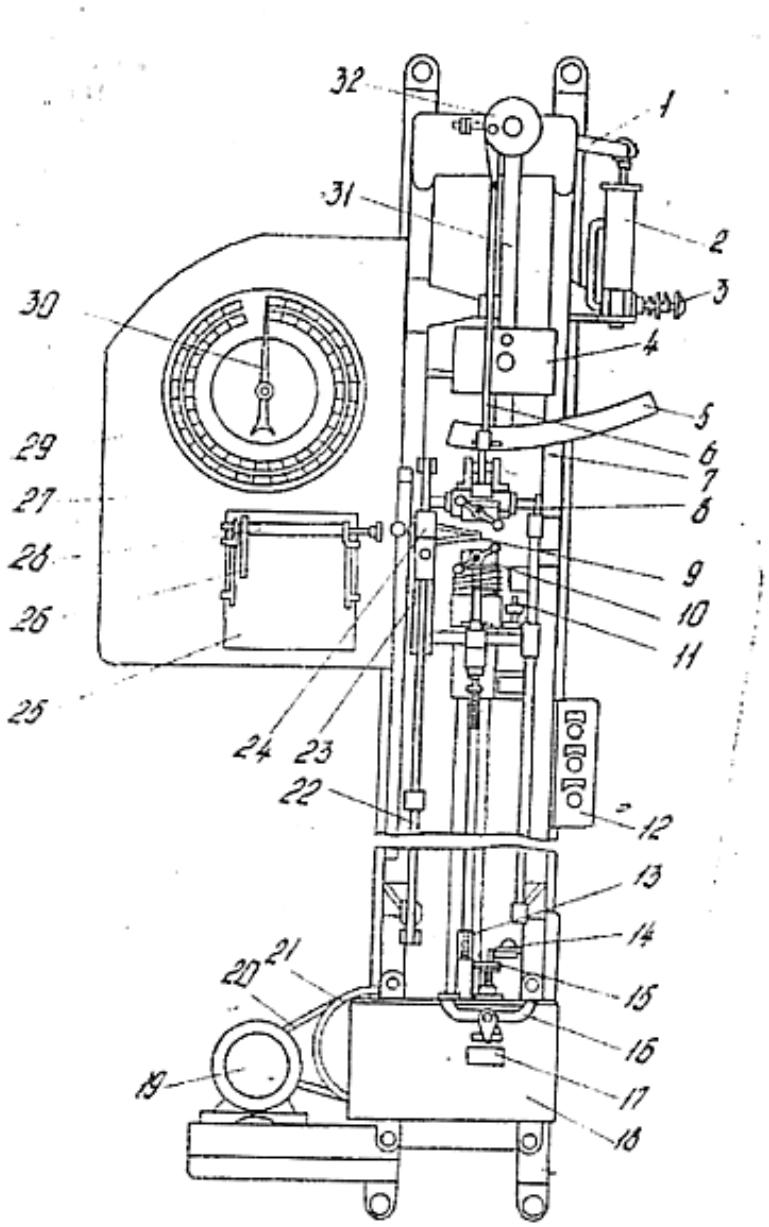


Рис. 3.5. Разрывная машина с маятниковым силоизмерителем РМИ-60:

1 – рычаг; 2 – масляный демпфер; 3 – дроссельный винт; 4 – груз; 5 – дуга; 6 – держатель; 7 – конический штифт; 8 – верхний зажим; 9 – стрелка; 10 – нижний зажим; 11, 14 – концевые выключатели; 12 – магнитный пускатель; 13 – цепная передача; 15,16 - педали; 17 – указатель скорости; 18 – редуктор; 19 – электродвигатель; 20 – клиноременная передача; 21 – двухступенчатый шкив; 22,23,24 – стрелки; 25 – пишущий прибор; 26 – каретка с пером; 27 – щит; 28 – механизм подачи бумаги; 29 – циферблат; 30 – стрелка; 31 – маятник; 32 – ось маятника

Подготовка образцов. Образцы вырубают из пластин резины толщиной 2±0,3 мм или 1±0,2 мм. Образцы представляют собой двухсторонние лопатки (рис. 3.5). Перед испытанием необходимо измерить образцы, промаркировать и снабдить номерами для записи результатов испытания. Метки c-c_1 и a-a_1 наносят специальной контрастной краской или мелом с помощью штампов. Длина рабочего участка стандартной лопатки 25 мм, длина участка a-a_1 равна 50 мм. Толщину образцов измеряют контактным микрометром. Толщина рабочего участка образца может колебаться в пределах 0,1 мм. Параллельно испытуемые образцы могут отличаться по толщине не более, чем на 25 % от минимального значения.

Ширина рабочего участка образца-лопатки соответствует ширине вырубного ножа и может быть равной 6,5±0,3 мм или 3,2±0,2 мм. ГОСТом предусматривается также применение образцов меньших размеров. Образцы, ширина рабочего участка которых составляет 3,2 мм, используют в том случае, когда разрушение происходит вне зоны рабочего участка. Если испытания образцов с рабочим участком малой ширины положительных результатов не дают, то необходимо снизить концентрацию напряжений в зоне зажима.

Проведение испытаний. Перед испытанием проверяют исправность разрывной машины, скорость движения нижнего зажима, точность установки стрелок на ноль. Образец закрепляют в зажимах строго по меткам a-a_1 так, чтобы большая ось

образца совпадала с направлением растяжения. Приводят в действие механизм растяжения, фиксируя нагрузку, соответствующую заданным удлинениям 100, 200, 300 % и т.д. После разрыва образца записывают значение нагрузки, соответствующее положению неподвижной стрелки, и значение удлинения по шкале удлинений. В процессе растяжения образца указатели шкалы удлинений перемещают соответственно движению меток. При фиксировании значений любых показателей глаза должны находится

на одном уровне с делением шкалы. При разрыве образца вне рабочего участка результаты испытаний не учитываются. Через 1 мин после разрыва замеряется с точностью до 0,5 мм длина рабочего участка сложенного образца. Число испытуемых образцов от каждой пробы должно быть не менее пяти.

3.3.5. Определение релаксации напряжения при сжатии

Материалы, инструмент, оборудование: релаксометр осевого сжатия, термостат, толщиномер, образцы.

Релаксометр (рис. 3.7) имеет следующие основные узлы: зажимное приспособление (струбцины), измерительное устройство, электросигнальную систему.

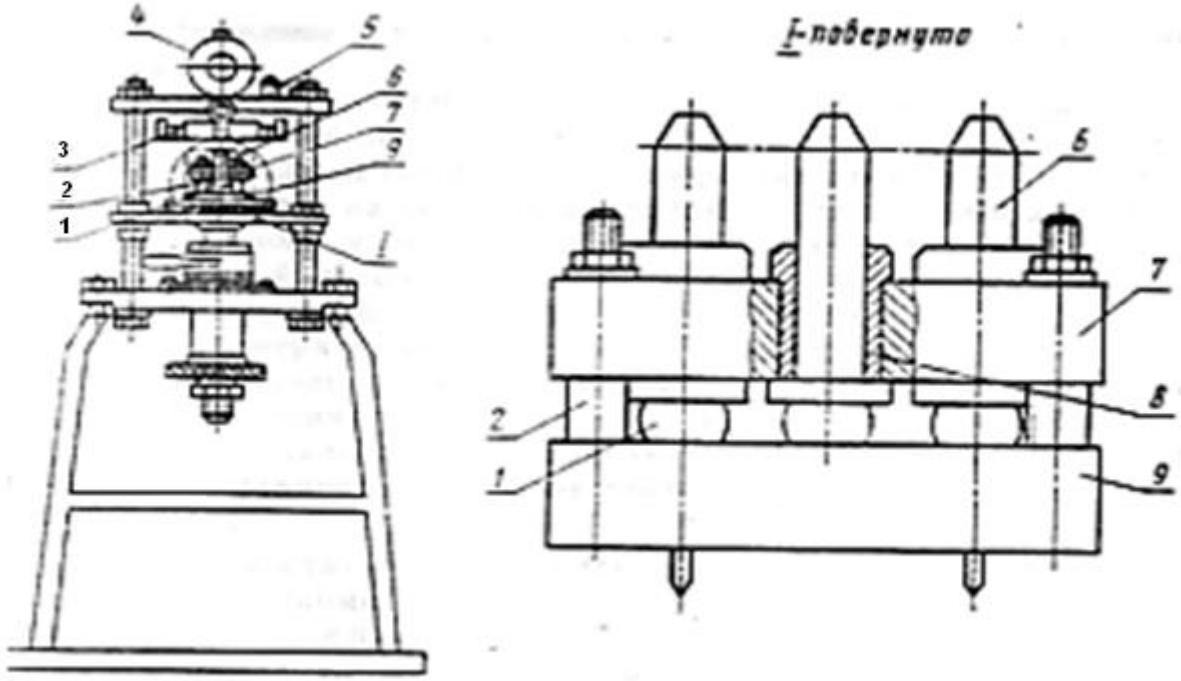


Рис. 3.6. Релаксометр осевого сжатия:

1 – образец, 2 – ограничитель, 3 – пружина, 4 – индиатор, 5 – сигнальная лампочка, 6 – шток, 7 – верхняя плита, 8 – направляющая втулка, 9 – нижняя плита, 10 – подъемный винт

Струбцина представляет собой две параллельные пластины (плиты), соединенные болтами. Плиты струбцины должны быть изготовлены из некорродируемой стали. Ограничителями, обеспечивающими необходимую степень сжатия образцов в струбцине, являются полые стальные цилиндры, закрепленные в нижней плите струбцины. Верхняя, съемная плита струбцины имеет несколько цилиндрических отверстий, в каждом из которых с минимальным трением скользят металлические штоки, электрически изолированные от плиты. Передвижение струбцины осуществляют с помощью подъемного винта.

Измерительное устройство состоит из сменных плоских калиброванных пружин разной жесткости и индикатора с ценой деления 0,01 мм. Штоки, размещенные в отверстиях съемной плите струбцины, скользят в направляющих втулках, изготовленных из электроизоляционного материала. Штоки должны падать под действием собственной массы, которая не должна превышать 50 г. Острие верхнего конца штока служит точечным контактом с пружиной измерительного устройства. Нижний конец штока заканчивается фланцем, предназначенным для электрического контакта с верхней плитой струбцины. Момент начала и окончания замера фиксируется сигнальной лампочкой. Напряжение электросигнальной системы не должно быть более 6 В.

Подготовка образцов. Образцы должны иметь форму цилиндра диаметром 13±0,5 мм, высотой 6,3±0,3 мм. Допускается применять образцы диаметром 10±0,2.

Проведение испытаний. В центральной части образца измеряют толщиномером высоту в трех направлениях диаметр образца, записывая показания индикатора толщиномера с погрешностью не более 0,01 мм. Для диаметра записывают среднее арифметическое трех замеров. Маркируют образцы порядковым номером. На нижнюю плиту струбцины устанавливают ограничители, а по меткам – образцы. В одну струбцину

зажимают не менее трех образцов, отличающихся по высоте не более, чем на ±0,05 мм. Степень сжатия образцов 25±2 %. Допускается степень сжатия 20, 30 и 40 %. Сжатие следует проводить за время не более 30 с. Выдерживают струбцины со сжатыми образцами при температуре 20±2, 23±2 или 27±2 °С в течение 30мин. При этой же температуре замеряют силу сжатия в образцах. Для этого помещают струбцину в собранном виде с установленными в ней образцами на подвижную плиту релаксометра так, чтобы ось штока первого образца совпала с осью штока силоизмерителя. При этом допускается дальнейшее небольшое дожатие образца. Подводят к электросигнальной системе напряжение. Устанавливают сменную калиброванную пружину, подбирая ее для данной испытуемой серии образцов таким образом, чтобы максимальный прогиб пружины был не более 1 мм. Устанавливают индикатор в нулевое положение. Подвижную плиту прибора поднимают с помощью подъемного винта и доводят конус штока струбцины до касания с калиброванной пружиной (загорается сигнальная лампочка). Подвижную плиту продолжают до тех пор, пока не разомкнется электрическая цепь (сигнальная лампочка гаснет). В момент размыкания снимают показания индикатора. Измерение повторяют три раза и берут среднее арифметическое трех показаний индикатора. Опускают подвижную плиту релаксометра и измеряют последовательно второй и третий образцы. Помещают струбцину с образцами в термостат, нагретый до необходимой температуры испытания. Вынимают струбцину из термостата, охлаждают ее при20±2, 23±2 или 27±2 °С температуре, пока она не остынет до этой температуры, но не менее 2 ч. Измеряют силу сжатия каждого образца при температуре 20±2, 23±2 или 27±2 °С, как описывалось выше.

3.3.6 Определение относительной остаточной деформации при постоянном сжатии

Материалы, инструмент, оборудование: образцы, микрометр.

Струбцина (рис. 3.8) представляет собой две металлические пластинки 70×40 мм и толщиной 8-9 мм, соединенные болтами. На нижней пластинке располагаются ограничители, длина ребер которых рассчитана на определенную степень сжатия 20, 30 или 40 % ограничители сменные. Высота ограничителей различается не более, чем на 0,02 мм.

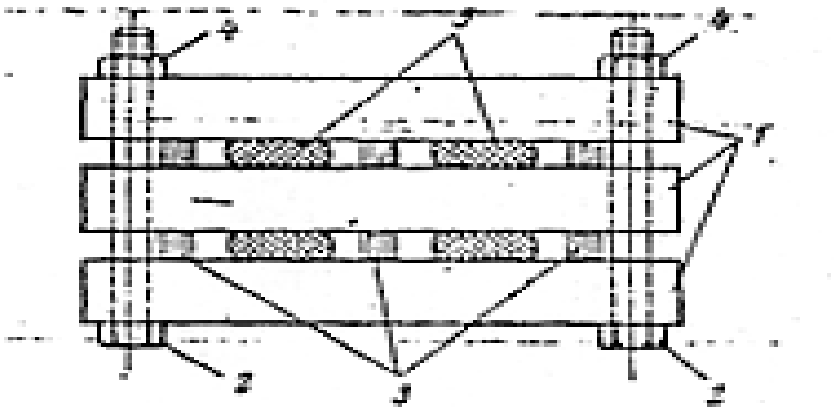


Рис. 3.7. Струбцина для определения остаточной деформации образцов при постоянном относительном удлинении:
1 – пластины, 2 – болты, 3 – ограничители, 4 – гайки, 5 – образцы

Подготовка образцов. Образцы должны иметь форму цилиндра диаметром и высотой 10 мм. Первоначально замеряют высоту образца h_0 = ±0,01 мм. Для одной закладки высота образцов не должна отличаться более чем на 0,02 мм.

Проведение испытания. Принцип испытания заключается в сжатии образцов на определенное значение относительной деформации и выдержке в заданных условиях с последующим «отдыхом». В струбцине устанавливают ограничители соответственно значению деформации. Образцы зажимают и помещают в требуемую среду, где выдерживают определенное время при заданной температуре. В сжатом состоянии образцы не должны касаться друг друга. Продолжительность испытания может составлять до несколько суток. Затем образцы в струбцине

выдерживают 2-3 часа при 23±2 °С, после чего их освобождают, выдерживают 1 ч в свободном состоянии и измеряют высоту.

3.3.7. Определение температурного предела хрупкости резин

Материалы, инструмент, оборудование: двуокись углерода твердая, этиловый спирт, резиновые пластины вулканизованные, краска, мыльный раствор, подкладочная пластина, линейка, микромер, штамп, нож штанцевый, термометр или термопара, вырубной пресс.

Подготовка образцов. Для испытания применяются образцы в виде полосок длиной 25±0,5 мм, шириной 6,5±0,3 мм, толщиной 2±0,3. Заготовку образцов проводят так как описано в работе «Испытание резин на разрыв». Отбирают по 10-15 одинаковых образцов.

Проведение испытания. Заполняют термососуд охлаждающей смесью. Образец закрепляют в зажиме, обеспечивая его неподвижность, на не создавая излишней концентрации напряжения сильным сжатием. Затем опускают его в охлаждающую смесь до уровня, на котором осуществляется измерение температуры. Охлаждают в течение 5 мин. При этом колебания температуры не должны превышать ±1 °С. Регулирование и изменение температуры производят добавлением компонентов охлаждающей смеси. Через пять минут образец поднимают в крайнее верхнее положение и мгновенно освобождают пружину бойка. Если образец сохранил целостность, то его заменяют и следующее испытание проводят при температуре на 10 °С ниже первоначальной. Если образец оказался кожеподобным, то температуру снижают на 3-5 °С. В случае излома образца температуру повышают примерно на 10 °С. Зная интервал температуры хрупкости, определяют искомое значение температуры, испытывая каждый раз новые образцы. Температуру хрупкости устанавливают с точностью ±1 °С. Перед сменой образца ударник поднимают в крайнее верхнее положение.

При температуре принимаемой за температуру хрупкости испытывают еще два образца. Опыты прекращают только при получении удовлетворительных результатов для них. В противном случае значение температуры хрупкости уточняется. Результатом испытания считают наивысшую температуру, при которой два образца становятся хрупкими, т.е. образуют трещины или ломаются при приложении ударной нагрузки.

3.3.8. Определение морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия

Материалы, инструмент, оборудование: прибор типа ВН-5303, секундомер механический, спирт этиловый ректификованный технический, двуокись углерода твердая, резиновые цилиндры вулканизованные.

Прибор состоит из следующих основных частей:

1. Опорной и сжимающей площадок;
2. Устройства для измерения высоты образца при 23±5 °С и низкой температуре;
3. Устройства, обеспечивающего необходимую деформацию сжатия образца и освобождения его от нагрузки;
4. Криостата;
5. Средства измерения температуры в криостате.

Подготовка образцов. Образцы для испытаний должны иметь форму цилиндра высотой 10±0,2 мм. Образцы очищают от заусенцев и кондиционируют при 23±5 °С не менее 3 ч.

Проведение испытания. Устанавливают в криостате температуру испытания при помощи спирта и охлаждающего агента. Уровень спирта должен быть не менее чем на 25 мм выше образца. Часть прибора с опорной и сжимающей площадками погружают в криостат и выдерживают при температуре испытания не менее 10 мин, затем вынимают из криостата и вытирают опорную, сжимающую площадки и прилегающие к ним части прибора. Образец помещают между опорной и сжимающей

площадками охлажденного прибора и замеряют его первоначальную высоту h_0. Испытания проводят при деформации сжатия образца 20±2 %, что соответствует высоте сжатого образца h_1. Сжимают образец до высоты h_1, затем часть прибора со сжатым образцом погружают в криостат и по достижению в нем заданной температуры испытания выдерживают при этой температуре 5,0±0,5 мин. Допускается снижение температуры в криостате ниже температуры испытания настолько, чтобы после погружения части прибора с образцом в криостат температура в нем была равна температуре испытания. По истечении указанного времени образец освобождают от нагрузки, не вынимая его из криостата. Освобожденный от нагрузки образец выдерживают в криостате при температуре испытания в течение 3,00±0,25 мин, затем в этих же условиях замеряют высоту образца h_2.

Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия (Кв) вычисляют по формуле: $Кв= (h_2 – h_1) / (h_0 – h_1)$

3.3.9. Испытание на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред

Материалы, инструмент, оборудование: бюксы, стеклянный сосуд с обратным холодильниеом, контейнер с крышкой, эксикатор, устройства для размещения образцов в емкости, толщиномер, измерительный инструмент для контроля линейных размеров, весы лабораторные, термостат, бумага фильтровальная, марля бытовая, спирт этиловый, бензин – растворитель, вода дистиллированная, образцы.

Подготовка образцов. Для испытания применяются образцы из вулканизованных пластин толщиной (2,0±0,2) мм. Толщина образца должна быть не более 50 мм. Образцы должны иметь объем в пределах от 0,8 до 3 $см^3$. Поверхность образцов очищают этиловым спиртом и протирают тканью, маркируют любым способом, не оказывающим

влияние на результат испытания. Продолжительность выдержки образцов до испытаний после вулканизации должна быть не менее 16 ч.

Проведение испытания. Определяют массу образцов взвешиванием с предельной допускаемой погрешностью ±0,001 г на воздухе (M_1) и в дистиллированной воде или в спирте (M_2) при 23±2 °С. При взвешивании в жидкости образец накалывают на металлический штырь, уравновешенный на весах.

Этиловый спирт пригоден для взвешивания в нем образцов до появления осадка. Для устранения пузырьков воздуха на поверхности образцов при взвешивании в воде применяют предварительное погружение образцов в этиловый спирт на 2-3 с. После взвешивания в дистиллированной воде или этиловом спирте образцы высушивают фильтровальной бумагой или тканью. Образцы размещают в емкости так, чтобы они не касались друг друга, стенок и дна емкости. В емкость помещают образцы одного типа резины. Емкость заполняют средой при соотношении объемов среды и образцов 15:1. Уровень среды над образцами должен быть не менее 1 см при заполнении емкости не более чем на 75 %. Емкость плотно закрывают и для испытаний при повышенной температуре помещают в термостат, предварительно прогретый до заданной температуры. Среду меняют после каждой выдержки образцов. После окончания испытаний при повышенной температуре емкость с образцами извлекают из термостата и охлаждают до 23±2 °С не более 1 ч. Образцы извлекают из емкости и удаляют среду с поверхности образцов. После испытания в легколетучих средах образцы высушивают и помещают их в тарированные бюксы. После испытания в маслах образцы промывают погружением их в бензин или этиловый спирт не более чем на 30 с. После испытаний в кислотах, щелочах или органических жидкостях, растворимых в воде, образцы промывают в дистиллированной водой. Промытые образцы вытирают фильтровальной бумагой или тканью и помещают в эксикатор.

Продолжительность испытаний устанавливают в зависимости от типа резины и температуры испытаний по достижению образцами равновесного состояния набухания в среде. Равновесное состояние набухания устанавливают по достижению образцами постоянного значения массы.

4. Экологические аспекты технологии получения резин и резино-технических изделий

Производство резин и РТИ оказывает сильное негативное влияние на экологию близлежащих территорий и здоровье людей, находящихся в них. Это обусловливается тем, что процесс сопровождается выделением в воздух существенных количеств различных летучих веществ и главным образом продуктов химических превращений ингредиентов при вулканизации. В сравнении с металлургическими и химическими заводами, количественно загрязнение воздуха предприятиями резиновой промышленности существенно меньше, однако качественно оно настолько разнообразно, что пренебрегать им нельзя. Так, согласно недавним исследованиям, в воздухе заводов РТИ идентифицировано порядка 300 соединений. Немецкие ученые проводили длительные – свыше 50 лет – наблюдения за здоровьем людей, проживающих в районах расположения подобных производств. Было установлено, что уровень специфических заболеваний на данной территории гораздо выше, чем в среднем по стране.

Для снижения уровня загрязнения воздуха производственное помещение должно быть оборудовано эффективной приточно-вытяжной вентиляцией, средствами тушения огня, иметь легкодоступный неограниченный источник теплой чистой воды. Опасные для экологии и здоровья человека вещества образуются на всех стадиях производства.

При подготовке ингредиентов, которая включает высушивание, просеивание, развешивание, основным видом загрязнения является пыль. Поэтому при ручном труде необходимо работать в респираторах, рабочей легко сменяемой одежде, тканевых перчатках.

Таблица 4.1. Возможные виды загрязнения воздуха и меры их снижения.

Стадия производства	Вид загрязнения воздуха	Источник загрязнения воздуха	Меры снижения загрязнения воздуха
Подготовка ингредиентов	Пыль	Твердые ингредиенты	Автоматизация процессов, применение гранулированных ингредиентов
Приготовление резиновых смесей	Пыль, аэрозоли	Твердые ингредиенты, пластификаторы	Эффективная вентиляция, применение закрытых смесителей, оптимальная температура смешения на вальцах
Вулканизация	Пары, аэрозоли	Летучие ингредиенты, продукты превращения ингредиентов	Минимально возможная температура вулканизации, быстрое охлаждение готовых изделий, эффективная вентиляция
Контроль готовых изделий	Вещества на поверхности изделия, пары	Масла, пластификаторы, продукты термического превращения ингредиентов	Автоматизация, защита кожных покровов и слизистых оболочек, бесконтактные методы контроля
Хранение готовых изделий на складах	Пары	Продукты термического превращения ингредиентов	Эффективная вентиляция, кратковременное пребывание людей в помещении

При приготовлении резиновых смесей на открытых вальцах или в закрытых резиносмесителях во время загрузки в воздух может выделяться пыль ингредиентов. При смешении на вальцах вследствие местных напряжений в смеси могут происходить выбросы пыли и аэрозоля. При выгрузке горячей резиновой смеси из камеры смешения резиносмесителя

интенсивно выделяются пары и аэрозоли. Если при подготовительных операциях использование гранулированных ингредиентов практически исключает образование пыли, то при смешении на вальцах из-за дробления гранул пыления избежать не удается. При вулканизации, сопровождающейся многочисленными химическими реакциями, в смеси образуются новые вещества, среди которых могут быть токсичные, выделяющиеся в воздух соединения. При контроле готовых изделий путем визуального обследования может проявляться двоякая опасность: при непосредственном контакте с резиной и при воздействии на кожу, органы дыхания и глаза паров летучих веществ с поверхности резины. При складском хранении большого количества готовых изделий даже в вентилируемом помещении в воздухе находятся пары летучих веществ, выделяющихся с поверхности резины. Особая опасность при выделении аэрозолей. При производстве резин образуются аэрозоли двух типов: первичные и вторичные (аэрозоли конденсации).

Первичные аэрозоли представляют собой аэрозоли масел, пластификаторов и остатков летучих олигомеров каучука. Они образуются при изготовлении резиновых смесей на вальцах и в смесителях вследствие местных перенапряжений и перегревов.

Вторичные аэрозоли образуются при открывании горячей пресс-формы из-за конденсации паров летучих ингредиентов и продуктов их превращения при охлаждении этих паров в воздухе. Микрокапли этих аэрозолей также могут содержать летучие вещества, хотя и меньше, чем первичные аэрозоли.

Аэрозоли опасны тем, что их микрокапли вбирают в себя все вещества, растворимые в жидкой основе аэрозоля, а не только летучие вещества, образующие пары. При вулканизации резиновой смеси на основе БНК с пластификатором диоктилфталатом и серно-тиурамной вулканизующей системой в аэрозоле конденсации образуются следующие вещества (%): диоктифталат- 85, фталевый ангидрид-2, октиловый спирт-1,

сероуглерод-1, диметиламин-1, тиураммоносульфид -1, производное бензохинолина -1, тетраметилтиомочевина -1, олигомеры каучука - 4, неидентифицированные шесть соединений-3.

В России существует ряд документов, регламентирующих экологические показатели работы предприятий по производству и переработке резин (Приложение).

5. Лабораторные работы

5.1. Исследование механизма процесса набухания каучуков

Используемые приборы и химические материалы:

Реактивы:

1. Каучук или вулканизат;

2. Подходящий растворитель.

Оборудование и посуда:

1. Аналитические весы;

2. Химический стакан на 100 мл;

3. Фильтровальная бумага;

4. Штатив;

5. Нить;

6. Крючок.

Ход работы. Для проведения эксперимента берут навески различных каучуков (или вулканизатов) массой m= 0,2 – 1,0 г. Образцы взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001г и помещают в прибор для набухания (рис. 5.1)

В стакан наливают 30 мл растворителя, погружают каучук, время погружения образцов фиксируют. Набухание проводят при заданной температуре. Через равные промежутки времени (1, 5, 10, 15, 30 мин) исследуемый образец извлекают, удаляют капли растворителя с поверхности фильтровальной бумагой и взвешивают. Полученные результаты заносят в таблицу.

Таблица 5.1. Набухание каучуков

Полимер	Масса образца до набухания г	Растворитель	Масса растворителя г	Масса полимера после набухания в течение, г					
				1	5	10	15	30	max

После достижения постоянной массы образца испытания прекращают.

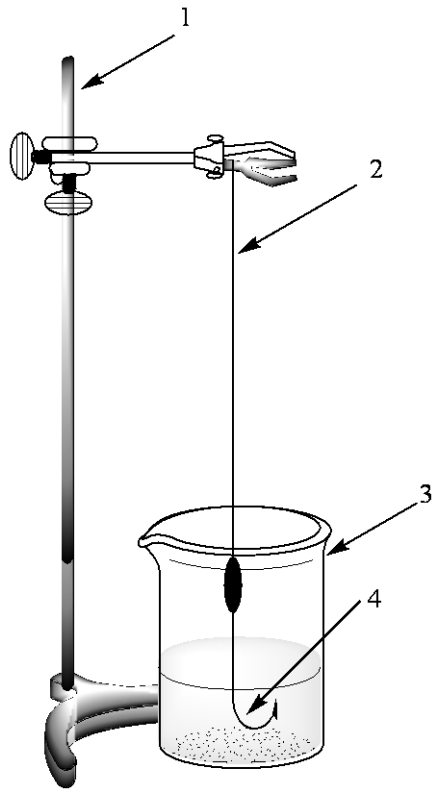


Рис. 5.1. Установка для определения набухания полимеров:

1 – штатив;

2 – подвижная нить;

3 – стакан с растворителем;

4 – крючок

Степень набухания оценивается с помощью весового метода:

$$a = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100, \text{ где}$$

a – степень набухания образца, %;

m_0 и m – масса полимера до и после набухания соответственно, г.

Изменение степени набухания представляют в виде кривой $a = f(\tau)$.

5.2. Определение двойных связей в каучуке

Используемые приборы и химические материалы:

Реактивы:

1. Каучук или вулканизат;
2. Подходящий растворитель;
3. Йод;
4. Бензин.

Оборудование и посуда:

1. Аналитические весы;
2. Бюкс;
3. Эксикатор;

4. Чашка Петри;

5. Пипетка.

Ход работы. Взвешивают навеску каучука m~1г, помещают в бюкс и заливают избытком растворителя (не более 50 мл). Бюкс закрывают и помещают в эксикатор, герметично закрывают и оставляют до полного набухания. Готовят насыщенный раствор йода в бензине.

Продолжительность набухания ~ 170 часов (7 дней).

Небольшой образец набухшего каучука помещают в чашку Петри и капают на него из пипетки свежеприготовленный раствор йода в бензине; наблюдают изменение окраски раствора. Делают вывод о наличии двойных связей в исследуемом образце.

5.3. Получение резинового клея

Используемые приборы и химические материалы:

Реактивы:

1. Мягкий каучук или вулканизат;
2. Бензин;
3. Этиловый спирт;
4. Склеиваемые материалы (дерево, резина, металл, картон и др.).

Оборудование и посуда:

1. Канцелярский нож или ножницы;
2. Химический стакан на 100 мл;
3. Фильтровальная бумага;
4. Мешалка или стеклянная палочка.

Ход работы. Кусок мягкого каучука (содержащего наполнители или пластификаторы) режут на мелкие кусочки; помещают в бензин; настаивают в течение нескольких часов; периодически перемешивают. Рекомендуется добавлять необходимое количество бензина частями.

Продолжительность набухания ~ 3 суток.

По окончании набухания получается раствор каучука, который осторожно сливают, фильтруют и оставляют открытым в тёплом месте до

получения клея. При необходимости для снижения вязкости клея добавляют этиловый спирт, не более 5% от массы раствора.

Проверяют клеющие свойства полученного продукта на небольших образцах резины, дерева, плотного картона. Делают вывод о качестве полученного клея.

5.4. Определение летучести и влажности

Используемые приборы и химические материалы:

Реактивы:

1. Каучук или вулканизаты;

Оборудование и посуда:

1. Аналитические весы;
2. Сушильный шкаф;
3. Бюкс;
4. Эксикатор;

Ход работы. Для проведения анализа необходимо высушить две навески каучука (0,5 г каждая) в бюксе при 100 ^{0}С. Навеску для определения летучести сушат в течение 30 минут, а навеску для определения влажности сушат до постоянной массы около двух часов. Высушенный образец с бюксом помещают в эксикатор и после охлаждения взвешивают.

Расхождение между результатами двух последних измерений не должно превышать 0,5 %. Относительную влажность и летучесть каучука в % рассчитывают по одной формуле:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} * 100,$$

где m_0 – масса пустого бюкса, г;

m_1 – масса бюкса с навеской до высушивания, г;

m_2 – масса бюкса с навеской после высушивания, г.

5.5. Определение влагопоглощения паров воды

Используемые приборы и химические материалы:

Реактивы:

1. Каучук или вулканизаты;
2. Насыщенные растворы KCl, K_2SO_4.

Оборудование и посуда:

1. Аналитические весы;
2. Сушильный шкаф;
3. Бюкс;
4. Эксикатор;

Ход работы. Влагопоглощение определяется статическим методом сорбции паров воды.

0,5 г абсолютно-сухого каучука помещают в предварительно взвешенный бюкс, ставят бюкс с навеской в герметичный эксикатор с водой на 24 часа. По истечении заданного времени бюкс с навеской взвешивают и определяют массу каучука после поглощения паров воды. Влагопоглощение рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100,$$

где m_1 – масса абсолютно сухого ХК до поглощения паров воды, г;

m_2 – масса ХК после поглощения паров воды, г.

5.6. Определение плотности

Используемые приборы и химические материалы:

Реактивы:

1. Каучук или вулканизаты;
2. Дистиллированная вода;
3. Нерастворитель.

Оборудование и посуда:

1. Аналитические весы;
2. Сушильный шкаф;

3. Пикнометр;
4. Фильтровальная бумага;
5. Плитка.

Ход работы. Взвешивают высушенный пикнометр на 25 мл с точностью до 0,0002 г. Через воронку заполняют дистиллированной водой на 2-3 мм выше метки и выдерживают в термостате при 20 ^{0}С не менее 20 минут. С помощью фильтровальной бумаги доводят уровень воды в пикнометре до метки и закрывают пикнометр пробкой. Пикнометр с водой взвешивают с точностью до 0,0002 г. Воду выливают и после сушки в пикнометр помещают около 1 г каучука и определяют вес пикнометра с веществом. Затем в пикнометр с навеской заливают жидкость, в которой каучук не растворяется и не набухает. Жидкость наливают в пикнометр так, чтобы ее уровень был немного выше уровня вещества. Для удаления пузырьков воздуха заполненный пикнометр слегка подогревают и встряхивают. После чего пикнометр заливают жидкостью на 2-3 мм выше метки, термостатируют, доводят уровень жидкости до метки и взвешивают пикнометр. Пикнометр моют, сушат и находят вес пикнометра с жидкостью. Относительную плотность полимера рассчитывают по формуле:

$$\rho = \frac{G * \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}}{G + m_2 - m_3},$$

где G – масса исследуемого образца;

m_0 – масса пустого пикнометра;

m_1 – масса пикнометра с водой;

m_2 – масса пикнометра с жидкостью;

m_3 – масса пикнометра с полимером и жидкостью.

5.7. Определение зольности

Используемые приборы и химические материалы:

Реактивы:

1. Каучук или вулканизаты;

Оборудование и посуда:

1. Аналитические весы;
2. Фарфоровый тигель;
3. Газовая горелка;
4. Муфельная печь;
5. Эксикатор;
6. Асбестовая пластина.

Ход работы. Зольность определяли по ГОСТу 19816.4-91. Взвешивают пробу каучука, нагревают в фарфоровом тигле на газовой горелке до полного удаления летучих веществ. Тигель помещают в муфельную печь и нагревают до полного выгорания углеродосодержащих веществ и достижения постоянной массы.

Чистый тигель нагревают в муфельной печи при температуре (550±25) ^{0}С около 30 минут. Вынимают тигель из печи, охлаждают в эксикаторе до температуры окружающей среды и взвешивают с точностью до 0,1 мг. Пробу каучука массой 5 г взвешивают с точностью до 0,1 мг. Помещают взвешенную пробу в тигель, установленный в отверстие асбестовой пластины. Осторожно нагревают тигель на горелке под колпаком вытяжной вентиляции, следя за тем, чтобы каучук не воспламенился. При выбросе или иной потере продукта испытание повторяют с новой пробой.

После обугливания каучука постепенно увеличивают нагрев горелкой до полного удаления летучих веществ и получения сухого углеродного остатка. Тигель с содержимым помещают в муфельную печь, нагретую до температуры (550±25) ^{0}С, оставляя дверцу печи приоткрытой, что обеспечивает приток воздуха для окисления углерода. Продолжают нагревание до полного окисления углерода и получения светлой золы.

Вынимают тигель с содержимым из муфельной печи, охлаждают в эксикаторе до температуры окружающей среды и взвешивают с точностью до 0,1 мг. Снова нагревают тигель с содержимым в течение 30 минут в муфельной печи, нагретой до температуры (550±25) ^{0}C, охлаждают в эксикаторе до температуры окружающей среды и взвешивают с точностью до 0,1 мг. Эта масса не должна отличаться от массы, полученной в предыдущем взвешивании более чем на 0,1 мг. Если это условие не выполняется, повторяют нагревание, охлаждение и взвешивание до тех пор, пока это условие не будет выполнено.

Массовую долю золы (зольность) определяют по формуле:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \cdot 100,$$

где m_0 – масса пробы, г;

m_1 – масса пустого тигля, г;

m_2 – масса тигля с золой, г.

5.8. Пленкообразующая способность

Используемые приборы и химические материалы:

Реактивы:

1. Каучук или вулканизаты;
2. Подходящий растворитель.

Оборудование и посуда:

1. Канцелярский нож или ножницы;
2. Химический стакан на 100 мл;
3. Водяная баня или плитка;
4. Мешалка или стеклянная палочка;
5. Фторопластовая форма;
6. Сушильный шкаф;
7. Толщиномер.

Ход работы. Для получения пленки каучук измельчают и рассчитывают количество растворителя для приготовления 10 % раствора

каучука; для лучшего набухания растворитель заливают постепенно. Причем вторую порцию растворителя заливают после набухания каучука в первой порции. Растворение проводят при перемешивании и нагревании. Полноту растворения контролируют до получения гомогенного раствора. Часть раствора выливают в специальную фторопластовую форму, ставят в термостат для выпаривания растворителя до полного высушивания при температуре, меньшей температуры кипения растворителя. После сушки, пленку извлекают из формы. Полученную пленку осматривают и измеряют ее толщину.

5.9. Стойкость каучука к воздействию агрессивных сред

Используемые приборы и химические материалы:

Реактивы:

1. Каучук или вулканизаты;
2. Агрессивная среда (кислота, щелочь, растворители, масла и др.)

Оборудование и посуда:

1. Канцелярский нож или ножницы;
2. Несколько химических стаканов на 100 мл;
3. Водяная баня или плитка;
4. Мешалка или стеклянная палочка;
5. Фторопластовая форма;
6. Сушильный шкаф.

Ход работы. Для проведения испытания получают пленки из каучуков, либо каучук измельчают. Образцы помещают в химические стаканы и добавляют кислоту, щелочь, органические растворители или масла. Эксперимент проводят при комнатной температуре и при повышенных температурах (80 ^{0}C); наблюдают реакцию каучука на среду. По полученным данным составляется отчет.

Заключение

В настоящее время существует более двух десятков основных типов эластомеров, как обычных вулканизуемых термически, так и термоэластопластов, но вряд ли, хотя бы один из них удовлетворяет всем требованиям, предъявляемых к изделию. В то время как шинная промышленность потребляет 70 % из 16 млн т эластомеров, производимых ежегодно, на автомобильную и другие отрасли промышленности приходятся оставшиеся 30 % для производства резиновых изделий, где расходуется большая часть выпускаемых сегодня мало- и крупнотоннажных каучуков специального назначения.

Материал, представленный в настоящем пособии, раскрывает свойства природных и синтетических каучуков; это позволяет будущим специалистам сделать правильный выбор эластомера. Выбор каучука во многом определяется областью применения производимого изделия. В пособии отмечены особенности получения каучуков специального назначения: бутилкаучука, полихлоропрена, хлоркаучука, уретановых каучуков, фторкаучуков, перфторкаучуков. Три составляющих рецептуростроения резин: цена, технологичность, свойства, должны соответствовать интересам бизнеса и потребителей. Рецептура резиновой смеси зависит как от свойств исходного каучука, так и применяемых функциональных добавок. в условиях конкурентной среды мирового рынка роль стоимости применяемых ингредиентов очень важна. Некоторые ингредиенты могут способствовать улучшению процесса вулканизации и свойств конечного продукта; однако цена может быть настолько высока, что изделия становятся неконкурентоспособными. Безусловно, на свойства изделий на основе каучуков большое влияние оказывают качество сырья, технология производства и способы очистки. Будущие специалисты должны учитывать экологические аспекты технологии получения резин и резино-технических изделий.

Библиографический список

1. Дж. С. Дик Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб.: Научные основы и технологии, 2010.-620 с.
2. Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 3. С. 7-12.
3. Корнеев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: Эским, 2000. - 288 с.
4. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. -232 с.
5. Энциклопедия полимеров. Т.1,2,3 / Под ред. В.А. Каргина. М.: Советская энциклопедия, 1972. -1224 с.
6. Замышляева О.Г. Методы исследования современных полимерных материалов: учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 90 с.
7. Большой справочник резинщика. Ч.2. Резины и резинотехнические изделия / под ред. С.В. Резниченко и Ю.Л. Морозова. М.: Издательский центр «Техинформ» МАИ, 2012. – 648 с.
8. Израелит Г.Ш. Механические испытания резины и каучука. Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1949. – 457 с.
9. Кошелев Ф.Ф., Корнеев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. Изд. 4-е. М.: Химия, 1978. – 528 с.
10. Дж. Марк Каучук и резина. Наука и технология: монография/пер. с англ.: Научное издание. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2011. – 768 с.
11. Справочник резинщика: Материалы резинового производства под редакцией П.И. Захарченко и др. Изд. М., 1971. - 605 с.
12. Махлис Ф.А., Федюкин Д.Л. Терминологический справочник по резине: справочное издание. – М.: Химия, 1989. – 400 с.

13. Вольф А.Н. и Мартемьянова И.М. Этиленпропиленовый каучук. Тематические и аналитические обзоры. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1966. – 22 с.

14. Синтетический каучук / под ред. И.В. Гармонова. Л.: Химия, 1976. – 752 с.

15. Нудельман З.Н. Каучук и резина, 2006. №4. – С.27 – 37.

16. Федюкин Д.А., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин, М.: Химия, 1985. – 240 с.

17. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука: учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1987. – 424 с.

18. Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. Фторэластомеры, М.: Химия, 1988. – 240 с.

19. Говорова О.А., Фролов А.Е., Сорокин Г.А., Свойства резин на основе этиленпропиленовых каучуков. Тематический обзорю М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. – 63 с.

20. Фторполимеры / под ред. И.А. Кнунянца и В.А. Пономаренко; пер. с англ., М.: Мир, 1972. – 480 с.

21. Галил-Оглы Ф.А., Новиков А.С., Нудельман З.Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1966. – 235 с.

22. Гарифуллин Ф.А., Ибляминов Ф.Ф., Зенитова Л.А. Конструкционные резины и методы определения их основных свойств: учебное пособие. Казань: Казанский государственный технологический университет, 2000. – 80 с.

23. Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979. - 232 с.

24. Дик Дж.С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. - СПб.: НОТ, 2010. - 617 с.

25. ГОСТ 19816.4-91. Каучук и резина. Определение золы. - М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР. 1992. – 8 с.

26. Кавун С.М. Обоснование создания в ОАО «Нижнекамскнефтехим» технологии промышленного производства хлоркаучука на основе СКИ-3 : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Нижнекамск, 2003. - 17 с.

27. ГОСТ 28780-90. Клеи полимерные. Термины и определения.- М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам. 1991.-18 с.

28. Швейцер Ф.А. Коррозия пластмасс и резин / пер. с англ. под ред. С.В. Резниченко изд. СПб.: НОТ, 2010.-630 с.

Приложение. Экологические нормативы.

ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

ГН 2.1.5.1316-03. Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

ГН 2.1.6.1339-03. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

ГН 2.1.6.1764-03. Гигиенические нормативы. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Дополнение § №1 к ГН 2.1.6.1339-03.

ГН 2.1.6.1765-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Дополнение № 1 к ГН 2.1.6.1339-03.

ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

ГН 2.2.5.1314-03. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

ГН 2.2.5.1827-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Дополнение № 1 к ГН 2.2.5.1313-03.

ГН 2.2.5.1828-03. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Дополнение № 1 к ГН 2.2.5.1314-03.

ГН 2.2.5.563-96. Предельно допустимые уровни (ПДУ) загрязнения кожных покровов вредными веществами.