Ф. Ф. КОШЕЛЕВ
А. Е. КОРНЕВ
А. М. БУКАНОВ

ОБЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕЗИНЫ

Ф. Ф. КОШЕЛЕВ
А. Е. КОРНЕВ
А. М. БУКАНОВ

ОБЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕЗИНЫ

ИЗДАНИЕ 4-е, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

*ДОПУЩЕНО МИНИСТЕРСТВОМ ВЫСШЕГО
И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
В КАЧЕСТВЕ УЧЕБНОГО ПОСОБИЯ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ
ЗАВЕДЕНИЙ*

МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ХИМИЯ» 1978

6П7.54

К76

УДК 678.063 : 678.074(075.8)

Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М.

Общая технология резины. — Изд. 4-е, перераб. и доп. — М.: Химия, 1978. — 528 с., ил.

В книге описана современная технология изготовления основных типов резин и резиновых изделий; рассмотрены физико-химические и технологические свойства эластомеров и других материалов, используемых в производстве резин, а также принципы составления резиновых смесей различного назначения и методы их переработки. Четвертое издание (3-е изд. — 1968 г.) существенно переработано в соответствии с научными достижениями в этой отрасли.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов. Она может быть полезна также инженерно-техническим работникам резиновой промышленности и промышленности синтетического каучука.

528 с., 59 табл., 140 рис., список литературы 208 ссылок.

Рецензенты: кафедра технологии резины ЛТИ им. Ленсовета (зав. кафедрой проф. *Красовский В. Н.*), чл.-корр. АН СССР, проф. *Евстратов В. Ф.*

К $\frac{31411\text{-}053}{050(01)\text{-}78}$ 53-78

© Издательство «Химия», 1978 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 8

ЧАСТЬ I. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ 10

Глава 1. Производство резиновых изделий 11

Резина как многокомпонентная система 11
Общая схема производства резиновых изделий 13
Литература 16

Глава 2. Технологические и физико-механические свойства каучуков и резины 17

Технологические свойства каучуков и резиновых смесей 18
Физико-механические свойства резины 26
Литература 35

ЧАСТЬ II. КАУЧУКИ 36

Глава 3. Общая характеристика каучуков 36
Литература 42

Глава 4. Натуральный каучук 43
Латекс 43
Плантационные каучуки 45
Литература 53

Глава 5. Синтетические каучуки общего назначения 54

Изопреновые каучуки 54
Бутадиеновые каучуки 58
Бутадиен-стирольные каучуки 62
Каучуки общего назначения новых видов 69
Литература 70

Глава 6. Каучуки специального назначения 72

Бутадиен-нитрильные каучуки 72
Карбоксилатные каучуки 76
Бутадиен-(метил)винилпиридиновые каучуки 79
Хлоропреновые каучуки 81

Этиленпропиленовые каучуки 87
Бутилкаучук 92
Полиизобутилен 96
Акрилатные каучуки 98
Эпихлоргидриновые каучуки 100
Полисульфидные каучуки 102
Фторкаучуки 103
Фторсодержащие нитрозоэластомеры (нитрозокаучуки) 108
Силоксановые каучуки 109
Хлорсульфированный полиэтилен 117
Литература 120

Глава 7. Блок-сополимеры, термоэластопласты 121
Литература 124

Глава 8. Жидкие каучуки (олигомеры) и резины на их основе . . . 125

Уретановые каучуки 126
Углеводородные олигомеры с концевыми функциональными группами 131
Кремнийорганические жидкие каучуки 132
Литература 134

Глава 9. Совмещение каучуков 135

Смеси каучуков 135
Смеси каучуков и пластиков 136
Литература 142

ЧАСТЬ III. ИНГРЕДИЕНТЫ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ИХ НАЗНАЧЕНИЕ . . 143

Глава 10. Вулканизующие вещества 146

Вулканизация 146
Сера 152
Органические перекиси 156
Фенолформальдегидные смолы 158
Вулканизующие вещества других типов 160
Ионизирующие излучения 162
Литература 163

Глава 11. Ускорители и активаторы вулканизации, замедлители подвулканизации 164

Ускорители вулканизации 167
Активаторы вулканизации 192
Замедлители подвулканизации 194
Литература 196

Глава 12. Противостарители 198

Старение 198
Противостарители 203
Защита резин при старении 217
Литература 226

Глава 13. Пластификаторы 227
Пластификация 227

Пластификаторы и мягчители 230
Выбор пластификаторов для различных каучуков 239
Литература 240

Глава 14. **Наполнители** 241

Усиление каучуков 242
Технический углерод (углеродная сажа) 245
Неорганические наполнители 258
Органические наполнители 266
Красящие вещества 267
Литература 273

ЧАСТЬ IV. **ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕЗИНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА** . . 274

Глава 15. **Хранение, транспортирование и дозирование материалов** 275

Склады общего назначения 275
Складское хранение каучуков 277
Склады бестарного хранения порошкообразных материалов . . . 279
Прием и хранение жидких продуктов 282
Транспортирование материалов 284
Дозирование материалов 286
Технологическая характеристика автоматических дозаторов . . . 293
Литература 294

Глава 16. **Пластикация каучуков** 295

Механизм пластикации каучуков 295
Пластикация каучуков с добавлением химических пластификаторов 299
Подготовка каучуков 299
Технические способы пластикации каучука 304
Гранулирование каучуков и резиновых смесей 313
Литература 316

Глава 17. **Приготовление резиновых смесей** 317

Контроль качества резиновых смесей 319
Смешение на вальцах 321
Смешение в закрытых резиносмесителях 325
Изготовление смесей в машинах непрерывного действия 340
Охлаждение и очистка резиновых смесей 342
Литература 343

Глава 18. **Формование резиновых смесей** 344

Каландрование 345
Классификация каландров 347
Вспомогательные приспособления 352
Питание каландров 354
Листование и объемное профилирование резиновых смесей . . 355
Каландровый эффект 356
Обкладка тканей резиновой смесью на каландрах 359
Промазка тканей 363
Сдваивание (дублирование) каландрованных листов 364
Пути повышения качества каландрованных заготовок 365

Прокладочные ткани и другие материалы 365
Шприцевание 366
Процесс шприцевания 366
Червячные машины 370
Регулирование и контроль процесса шприцевания 373
Основные приемы раскроя заготовок 375
Литература 378

Глава 19. **Вулканизация резиновых изделий** 379

Теплофизические характеристики каучуков и резиновых смесей . . 380
Характеристики теплоносителей 382
Вулканизация толстостенных изделий 383
Выбор режима вулканизации 384
Вулканизация в котлах 386
Вулканизация в прессах (формовая вулканизация) 391
Вулканизация в индивидуальных вулканизаторах 399
Вулканизация в автоклав-прессах 404
Вулканизация в аппаратах непрерывного действия 406
Непрерывная вулканизация шприцованных длинномерных резиновых изделий 411
Вулканизация резиновых смесей в поле токов высокой частоты . . 412
Литература 413

Глава 20. **Изготовление резиновых изделий литьем под давлением** 415

Технологическое оформление процесса литья под давлением . . 419
Производство резиновых изделий методом жидкого формования 428
Литература 429

Глава 21. **Резиновые клеи** 430

Растворители для резиновых клеев 430
Некоторые свойства клеев и методы их испытания 434
Изготовление резиновых клеев 436
Оборудование для изготовления клеев 437
Виды клеев 440
Прорезинивание тканей клеями 442
Улавливание растворителей 444
Литература 445

Глава 22. **Крепление резины к металлам, тканям и другим материалам** 446

Подготовка поверхности металлов, резин и других материалов . . 447
Крепление резины к металлам 448
Крепление резины к тканям и нитям на основе синтетических и искусственных волокон 457
Литература 460

Глава 23. **Изготовление изделий из латекса** 461

Свойства латексов 461
Концентраты натурального латекса 463
Основные типы синтетических латексов 464
Ингредиенты латексных смесей 464
Способы переработки латекса 469
Литература 472

Глава 24. **Регенерация резины** 473

Методы регенерации резины 475
Оценка качества регенерата 478
Применение регенерата в резиновых смесях 478
Литература 480

ЧАСТЬ V. РЕЗИНЫ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ 481

Глава 25. **Огнестойкие резины и резины, работающие в условиях тропического климата** 482

Огнестойкие резины 482
Резины для эксплуатации в условиях тропического климата . . 484

Литература 485

Глава 26. **Твердые резины (эбонит)** 486

Вулканизация эбонитовых смесей 488
Виды эбонитов 489
Литература 491

Глава 27. **Пористые резины** 492

Растворимость и диффузия газов в каучуке и резине и газопроницаемость 493
Порообразующие (вспенивающие) вещества 495
Условия получения пористых резин 499
Литература 502

Глава 28. **Специальные резины** 503

Рентгенозащитные резины 503
Электропроводящие резины 504
Магнитные резины 506
Литература 509

Глава 29. **Герметизирующие материалы (герметики)** 510

Технические требования к герметикам и методы их изготовления . 512
Методы испытания герметиков 517
Литература 517
Соотношения между единицами измерения СИ и единицами других систем и внесистемными единицами 518

Предметный указатель 519

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга «Общая технология резины», написанная профессором Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова Ф. Ф. Кошелевым, впервые вышла в свет в 1951 г.

В последующих изданиях этой книги находили отражение достижения науки и техники в области физики и химии полимеров, сырьевой базы резиновой промышленности, механизации и автоматизации технологических процессов производства резиновых изделий за соответствующий период.

Во 2-м и 3-м изданиях книги раздел «Основные процессы резинового производства» написан с участием Н. С. Климова.

При подготовке к четвертому изданию в книгу были введены новые разделы, а прежний материал существенно переработан и дополнен А. Е. Корневым и А. М. Букановым.

В первой части кратко рассмотрены свойства резины, определяющие ее применение, сформулировано понятие резины как многокомпонентной системы, дана общая схема производства резиновых изделий.

Во второй части представлена характеристика каучуков общего и специального назначения, термоэластопластов, смесей каучуков и пластмасс. В отдельной главе рассмотрены свойства олигомеров — «жидких каучуков» и получение резин на их осиове.

Третья часть посвящена описанию ингредиентов, применяемых в резиновых смесях и резинах, и их назначению. Изложены основные представления о механизме вулканизации, действии ускорителей и активаторов вулканизации, пластификаторов и наполнителей, об усилении эластомеров, старении и стабилизации резин.

В четвертой части рассмотрены технологические процессы резинового производства: хранение, транспортирование и дозирование материалов, пластикация каучуков, приготовление резиновых смесей, их формование методами каландрования, шприцевания и прессования, технические способы вулканизации резиновых изделий, их изготовление методом литья под давлением. Приведены основные сведения о резиновых клеях, креплении резины к различным материалам, методах изготовления изделий из латексов и регенерации резины. Особое внимание при написании этой части уделено анализу физико-химических явлений, происходящих в про-

цессе переработки эластомеров, и теоретическим основам процессов пластикации, смешения, формования и вулканизации. В этой части книги сохранены некоторые материалы, написанные Н. С. Климовым.

В пятой части изложены основные принципы составления резиновых смесей различного назначения. Такого рода сведения в курсе общей технологии резины необходимы вследствие большого многообразия требований, предъявляемых к резине и резиновым изделиям.

Авторы выражают глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР В. Ф. Евстратову, профессору В. Н. Красовскому, сотрудникам кафедры химии и технологии переработки эластомеров МИТХТ им. М. В. Ломоносова, кафедры технологии резины ЛТИ им. Ленсовета, а также сотрудникам НИИ шинной промышленности за советы и ценные замечания, высказанные при просмотре рукописи.

Часть I

ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Понятие «резина» объединяет большую группу композиционных материалов, способных легко деформироваться под действием небольших нагрузок и восстанавливать свою форму после весьма значительных деформаций. При растяжении стали лучшие ее сорта сохраняют свои упругие свойства при деформациях, обычно не превышающих 1%. Резина же способна, не разрушаясь, без заметных остаточных деформаций выдерживать многократные растяжения на 500—1000%. Это свойство резины получило название *высокоэластичности.* При растяжении стального бруска в два раза (при допущении, что при такой деформации он не разрушится) потребовалось бы усилие около 10^5 МПа, а для растяжения различных резин — от 5 до 10,0 МПа. Широкое применение резины определяется, кроме того, и рядом других ее специфических особенностей. Резина не является идеально упругим телом, и при ее деформации и последующем восстановлении формы рассеивается довольно большое количество энергии. Это позволяет применять ее в качестве амортизирующего и звукопоглощающего материала.

Важной характеристикой резины является ее малая твердость (по сравнению с другими твердыми телами) в сочетании с локальными деформациями упругого характера. Это делает резину незаменимым материалом для изготовления валиков пишущих машинок, печатных и отжимных валов и др.

Многие области применения резин — от обычных стиральных резинок до фрикционных колец и тормозных дисков — обусловлены высоким коэффициентом трения. При этом резина может обладать очень высокой износостойкостью (протекторы шин, подошвы обуви) или быть легко истирающимся материалом (стиральные резинки).

Высокая водо- и газонепроницаемость, стойкость к действию целого ряда агрессивных сред, отличные электроизоляционные свойства обусловили применение резины во многих изделиях.

Глава 1

ПРОИЗВОДСТВО РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Ассортимент резиновых изделий постоянно расширяется и в настоящее время превышает 60 тыс. наименований. Около половины объема производства резиновой промышленности составляют автомобильные шины, более трети — резиновые технические изделия, номенклатура которых особенно многообразна. Около одной десятой объема производства резиновой промышленности составляют резиновая обувь и другие изделия народного потребления (медицинские изделия, игрушки, спортивные принадлежности).

Основным потребителем резиновых изделий является современный транспорт — автомобильный, воздушный, железнодорожный. Так, в современном автомобиле насчитывается около 600 деталей из резины общей массой 90 кг.

Из РТИ наибольший объем составляют транспортерные ленты, приводные ремни, рукава, сложные детали машин из резины или резины с металлами и текстильными материалами, прорезиненные технические ткани и изделия из них, тормозные колодки и др.

К резинам, применяемым для изготовления изделий, предъявляется определенный комплекс требований в соответствии с конкретными условиями эксплуатации. Диапазон требуемых свойств очень широк — механическая прочность, жесткость, эластичность, стойкость при высоких или низких температурах, стойкость к действию различных веществ (смазочных материалов, топлива, кислот, щелочей, кислорода, ацетилена и многих других), электроизолирующие свойства или электропроводность, цвет, нетоксичность и т. д. Это ставит перед специалистами весьма сложные и интересные задачи по созданию материалов с нужным комплексом свойств.

РЕЗИНА КАК МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА

Резина представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из полимерной основы и различных химических добавок (ингредиентов). Для получения резины применяют высокомолекулярные полимеры с низкой (ниже комнатной) темпера-

турой перехода из стеклообразного или твердого кристаллического состояния в высокоэластическое — эластомеры. Эластомеры, которые могут быть переработаны в резину, обычно называются каучуками. Большинство каучуков превращается в резину при возникновении между их макромолекулами прочных поперечных связей и образовании пространственной сетки. До 1932 г. практически единственным матерналом, из которого получали резину, был натуральный каучук (НК). Успешное решение проблемы промышленного синтеза каучуков относится к числу наиболее значительных достижений науки и техники XX столетия.

Синтез каучука из бутадиена, осуществленный в СССР в 1932 г. в крупном заводском масштабе, по способу, разработанному С. В. Лебедевым, послужил началом развития новой отрасли промышленности — промышленностн синтетического каучука (СК) — основного сырья резиновой промышленности. Предсказывая дальнейшее развитие производства каучуков, С. В. Лебедев говорил: «Синтез каучуков — источник бескоиечного многообразия. Теория не кладет границ этому многообразию. А так как каждый новый каучук является носителем своей оригинальной шкалы свойств, то резиновая промышленность, пользуясь наряду с натуральными также и синтетическими каучуками, получит недостающую ей сейчас широкую свободу в выборе нужных свойств. Для одного каучука характериа большая механическая прочность, для другого — сопротивление истиранию, для третьего — стойкость при повышенных температурах и т. д. Вот почему сейчас с полной уверенностью можно утверждать, что резиновая промышленность недалекого будущего будет базироваться на нескольких каучуках — натуральном и синтетических».

Действительно в настоящее время каучуки являются одним из наиболее широко распространенных видов полимерных материалов. Их мировое потребление уже в 1974 г. превысило 10 млн. т, а ассортимент весьма разнообразен и непрерывно расширяется.

Кроме каучуков при изготовлении резиновых изделий применяются различные компоненты (ингредиенты), которые необходимы как для осуществления химических превращений каучуков в процессах их переработки (повышение пластичиости, поперечное сшивание и др.), так и для придания резиновым изделиям определенных свойств.

По своему действию ингредиенты разделяются на вулканизующие агенты, ускорнтели и активаторы вулканизации, наполнители, пластификаторы, противостарители и др. Они относятся к различным классам химических соединений: от элементарной серы и оксидов металлов до органических веществ весьма сложного строения; их содержание колеблется от долей до десятков процентов от содержания каучука. Для улучшения физико-механических свойств резин: износостойкости, прочности, твердости и ряда других — применяют большие количества тонкодисперсного технического углерода (сажи).

Большинство резиновых изделий изготовлено не из одной резины, а содержит текстильные или металлические армирующие материалы. К ним относятся волокна, нити, проволока, металл. В качестве примера можно привести современную автомобильную шину, в которой текстильные материалы (корд) составляют 15—35% массы.

В резиновой промышленности применяют как природные, так и химические волокна — искусственные и синтетические. Природные волокна неуклонно вытесняются химическими, резко увеличивается производство и применение синтетических волокон, расширяется их ассортимент. Основную долю синтетических волокон составляют полиамидные и полиэфирные.

Сырье и материалы составляют главную часть всех затрат при производстве резиновых изделий, причем высокая материалоемкость производства приводит к большим затратам на транспортирование сырья и хранение его на складах.

ОБЩАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Существенной и отличительной особенностью производства изделий из резины является неразрывное сочетание в нем механических и химических процессов.

Производство начинается с приемки и складирования материалов, а также их предварительной подготовки. Перед переработкой необходимо освободить их от тары, а некоторые, например кристаллизующиеся каучуки, предварительно прогреть — *декристаллизовать*. Многие каучуки подвергают специальной механической обработке — *пластикации* — с целью придания им необходимых для переработки технологнческих свойств.

Для получения резины с заданным комплексом свойств готовят *резиновую смесь* — **композицию каучуков и ингредиентов** определенного состава, для чего требуется точное дозирование применяемых материалов, осуществляемое в основном посредством развески.

Целью процесса смешения является равномерное распределение ингредиентов в среде полимера. Каучуки до образования между их молекулами поперечных связей в определенных условиях находятся в вязкотекучем состоянии и обладают пластическими свойствами, т. е. способностью к механически необратимым деформациям, свойственным вязким жидкостям. 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 компоиентов, но и ряд сложных физико-химических и химических явлений: структурные превращения полимеров под действием механических напряжений; взаимодействие

между компонентами резиновой смеси и др. Характер этих явлений определяется условиями переработки, поэтому резиновые смеси одинакового состава могут иметь различные свойства.

Поэтому режимы приготовления резиновых смесей строго регламентируются по различным параметрам.

Резиновые смеси являются основным полуфабрикатом, из которого изготовляют резиновые изделия. Резиновые смеси, как и каучуки, обладают пластическими свойствами, поэтому при определенных условиях они подвергаются формованию различными методами с целью получения предварительных заготовок.

Из резиновых смесей могут быть получены длинномерные профили методом шприцевания, гладкие или профильные листы методом каландрования, сложные заготовки методом прессования и др. Резиновые смеси могут быть также нанесены на ткани, металлические и другие поверхности. Отдельные простые заготовки и детали из них, полученные разными способами, собираются в сложные резиновые изделия обычно посредством склеивания. Например, автомобильная покрышка в зависимости от размеров собирается более чем из 20 деталей (заготовок).

Завершающим и важнейшим процессом в производстве резиновых изделий является *вулканизация.* В процессе вулканизации происходит соединение макромолекул каучука поперечными химическими связями в пространственную вулканизационную сетку, в результате чего пластичная резиновая смесь превращается в высокоэластичную резину.

Таким образом, в процессе переработки на стадии вулканизации происходит необратимое существенное изменение свойств перерабатываемого материала.

Пространственная сетка образуется, как правило, в результате активированных теплом химических реакций между молекулами каучука и компонентами вулканизующей группы (вулканизующими агентами, ускорителями и активаторами вулканизации).

Реакция серы с натуральным каучуком, которая протекает под действием тепла и в результате которой каучук превращается в резину, т. е. вулканизация, была открыта в 1842—1844 гг. американцем Чарльзом Гудьиром и англичанином Томасом Гэнкоком. Это важнейшая веха и практически начало развития резиновой промышленности.

В промышленности при вулканизации сформованные заготовки из резиновой смеси, как правило, нагревают под давлением в аппаратах различного типа. В некоторых случаях процессы формования и процессы вулканизации совмещают.

Наряду с традиционным технологическим процессом производства резиновых изделий из «твердого» каучука в резиновой промышлеиности довольно широко распространено получение изделий из водных дисперсий каучуков — *латексов.*

В последнем случае энергоемкий процесс приготовления резиновых смесей заменен процессом приготовления латексных смесей,

представляющих собой коллоидные системы. При этом происходит диспергирование ингредиентов в маловязкой водной среде, и поэтому отсутствуют затраты большого количества энергии. Способы формования изделий по этой технологии совершенно специфичны. Они основаны на разрушении латексной смеси высушиванием или действием растворов электролитов. После формования полуфабрикат сушат, а затем вулканизуют. Применение латексов позволяет получать некоторые изделия, которые не могут быть изготовлены из растворов твердого каучука.

Широкое распространение в резиновой промышленности находят растворы резиновых смесей в органических растворителях — *резиновые клеи.* Резиновые клеи применяются для крепления резин к другим материалам, а также при производстве изделий, например прорезиненных тканей, перчаток и др.

В настоящее время разработана и находит все более широкое применение в промышленности переработка каучуков и резиновых смесей в тонкодисперсном виде — так называемая «порошковая» технология изготовления резиновых изделий. Такая технология позволит автоматизировать наиболее трудоемкие стадии изготовления резиновых изделий — развеску и смешение, снизить энергозатраты на их проведение и применить некоторые новые технологические операции.

Другим новым и перспективным направлением в производстве резиновых изделий является переработка «жидких каучуков» — низкомолекулярных олигомеров на основе диенов, олефинов и их сополимеров.

Применение жидких каучуков позволит создать такую технологию, при которой в одной стадии будут объединены процессы смешения, формования и вулканизации. Это создаст принципиальные возможности для полной автоматизации предприятий резиновой промышленности.

Конечным выпускаемым продуктом является изделие. В большинстве случаев — это деталь машины, что сближает резиновую промышленность, химическую по существу основных технологических процессов, с отраслями машиностроения.

Многоступенчатый механохимический процесс производства резиновых изделий осуществляется на разнообразном оборудовании, причем большую часть составляют сложные энергоемкие машины и аппараты, для обслуживания которых необходим высококвалифицированный персонал.

Повышение качества изделий, механизация и автоматизация производственных операций — повседневная задача работников резиновой промышленности. Многообразные, еще существующие ручные технологические операции, требующие применения значительного количества рабочей силы, должны вытесняться механизированными и автоматизированными, более современными технологическими процессами с использованием высокопроизводительного оборудования. Комплексная механизация и автоматизация долж-

ны обеспечить повышение производительности труда, высокую точность проведения производственного процесса, всесторонний и непрерывный его контроль, а также повысить рентабельность производства.

Литература

Романова О. В., Якобсон В. Д. Организация и планирование предприятия резиновой промышленности. М., «Высшая школа», 1970. 217 с.

Экономика резиновой промышленности. Под ред. А. Д. Шаха. М., «Высшая школа», 1977. 328 с.

Лепетов В. А. Резиновые технические изделия. Изд. 3-е, испр. Л., «Химия», 1976. 440 с.

Глава 2

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАУЧУКОВ И РЕЗИНЫ

Общая деформация полимеров может рассматриваться как сумма трех составляющих: упругой, высокоэластической и пластической. Для каучуков и резиновых смесей при обычных температурах и скоростях нагружения доля упругой деформации всегда мала, поэтому их следует отнести к *упруговязким* материалам.

В отличие от каучуков и резиновых смесей в вулканизованной резине благодаря образованию пространственной сетки существенно снижается доля пластической необратимой составляющей деформации, и деформация приобретает преимущественно высокоэластический обратимый характер в широком интервале температур. Поэтому резину относят к *вязкоупругим* материалам.

При деформировании с бесконечно малой скоростью каучук и резиновые смеси по своим свойствам подобны жидкости, напряжение в них приближается к нулю, в то же время резина ведет себя как твердое упругое тело, в котором напряжение сохраняет конечное значение. Таким образом, свойства, характерные для каучука и резиновых смесей, в значительной степени определяют их поведение при переработке, что, в свою очередь, влияет на качество готового изделия.

При проведении испытаний каучука и резины следует учитывать некоторые характерные особенности этих материалов. Важнейшей является существенная зависимость механических свойств от продолжительности действия силы, скорости деформирования и от температуры. Необратимое изменение механических свойств может происходить в результате воздействия ряда внешних факторов, способных влиять на структуру материала. К их числу следует в первую очередь отнести механические деформации, высокие температуры, свет, озон, кислород и др.

Условия работы резиновых изделий очень разнообразны. Свойства резиновых смесей и резин зависят от большого числа различных факторов. Для обеспечения надежного контроля производства и возможности прогнозирования поведения резины в реальных условиях эксплуатации, а также для выявления влияния состава и способа производства резины на ее свойства помимо общеприня-

тых определений физических характеристик существует много строго регламентированных методов физико-механических испытаний каучуков и резин.

Подавляющее большинство физико-механических характеристик каучуков и резин представляет собой условные показатели, сопоставление которых возможно лишь при строгой унификации испытательной аппаратуры, условий и методик испытаний. На все виды испытаний, принятых в промышленности, имеются общегосударственные стандарты (ГОСТы), технические условия и нормали. В стандартах на испытания каучуков и резин обязательно фиксируются форма и размеры образцов, скорость или время воздействия деформирующей нагрузки, температура.

Некоторые свойства каучуков и резиновых смесей помогают предсказывать поведение материалов при переработке и характеризуют технологические свойства этих материалов.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАУЧУКОВ И РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Важнейшими характеристиками технологических свойств каучуков и резиновых смесей являются пластоэластические и адгезионные (клейкость) свойства, а для резиновых смесей еще и способность к вулканизации (вулканизуемость).

Для оценки поведения каучуков и резиновых смесей в процессах смешения и формования одним из важнейших показателей является соотношение пластической и высокоэластической составляющих в общей деформации, или *пластоэластические* свойства. Под *пластичностью* материала понимают легкость деформирования и способность сохранять форму после снятия деформирующей нагрузки. Эластические свойства обычно характеризуются обратимой деформацией материала, или *эластическим восстановлением.* Сопротивление необратимому изменению образца обусловлено вязкостью каучуков и резиновых смесей. Полное представление о пластоэластических свойствах материалов можно получить, рассматривая их изменения в зависимости от температуры и скорости деформации. Существенное изменение пластичности в зависимости от температуры указывает на *термопластичность* и способность материалов к формованию.

В процессе вулканизации резиновой смеси происходит уменьшение пластических и увеличение высокоэластических свойств. Поэтому от изменения пластоэластических свойств при нагревании резиновой смесн зависит вулканизуемость резиновых смесей.

При переработке на технологическом оборудовании и хранении резиновых смесей в условиях повышенных температур вследствие взаимодействия каучука с вулканизующими агентами может произойти нежелательное изменение пластоэластических свойств, которое называют *преждевременной вулканизацией* или *подвулканизацией.*

Склонность к подвулканизации, или способность к преждевременной вулканизации, характеризуют временем, в течение которого

резиновая смесь, нагреваемая при данной температуре (обычно при 100 °С), сохраняет неизменные пластоэластические свойства.

Применяемые в настоящее время методы оценки пластоэластических свойств позволяют определить пластические свойства материала в строго ограниченных условиях (скоростях сдвига и температурах), как правило, в условных единицах.

Пластоэластические свойства каучука и резиновых смесей оцениваются в основном следующими способами:

по изменению высоты образца при сжатии между плоскопараллельными плитами или площадками;

по сопротивлению деформации сдвига между подвижной и неподвижной поверхностями;

по скорости истечения под давлением через калиброванные отверстия;

по скорости вдавливания в материал под нагрузкой твердого наконечника.

Многие методы оценки пластоэластических свойств стандартизированы.

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

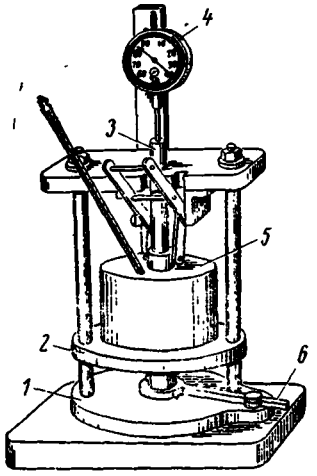


Рис. I.1. Стандартный сжимающий пластометр:
1, 2 — плиты; *3* — стержень; *4* — микрометр; *5* — груз; *6* — установочная ручка.

Стандартный сжимающий пластометр (рис. I.1) состоит из двух плит: нижней неподвижной *1*, верхней подвижной *2* — и стержня *3*. На стержне укреплены груз *5* и микрометр *4*. Общая масса верхней плиты, стержня и груза равна 5 кг. Образец каучука или резиновой смеси помещают в центре нижней плиты с помощью установочной ручки *6*.

Подготовленные цилиндрические образцы диаметром 16±0,5 мм и высотой $h_0=10$ мм после термостатирования в течение 3 мин при 70 °С подвергаются при этой же температуре сжатию между плоскопараллельными пластинами под нагрузкой 50 Н в течение 3 мин. Определяют высоту образца под нагрузкой h_1 и через 3 мин после снятия нагрузки и восстановления h_2 (рис. I.2). Для выражения результатов испытания вычисляют *мягкость* S:

$$S=\frac{h_0-h_1}{h_0+h_1}$$

и *восстанавливаемость* R — отношение остаточной деформации к общей деформации сжатия:

$$R = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1}$$

Пластичность P определяется как условная величина:

$$P = SR = \frac{h_0 - h_2}{h_0 + h_1}$$

и может изменяться в пределах от 0 до 1. Если тело абсолютно пластичное, то $h_2 = h_1 = 0$ и $P = 1$.

Пластичность каучуков и резиновых смесей перерабатывающихся, на практике, варьируется от 0,03 до 0,85. Материалы с пластич-

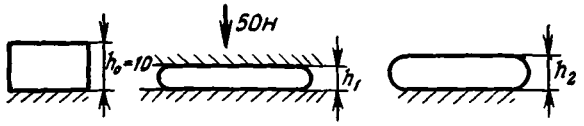


Рис. 1.2. Схема определения пластичности.

ностью 0,03—0,25 считаются «жесткими», а с пластичностью свыше 0,5 — «мягкими».

При оценке пластоэластических свойств каучуков и резиновых смесей по сопротивлению образца осевому сжатию до заданной деформации и по восстановлению его после разгрузки определяют усилие, необходимое для сжатия в течение 30 с образца диаметром 10 мм и высотой $h_0 = 10$ мм до высоты $h_1 = 4$ мм между дисками диаметром 10 мм (рис. I.3). Прогревание образца перед сжатием в течение 20 мин и последующее сжатие производят при температуре 80 °С. Для определения *эластического восстановления* (ЭД) и остаточной деформации образец после сжатия разгружают и через 30 с замеряют его высоту (h_2).

Осевое усилие, необходимое для сжатия образца, характеризует жесткость по Дефо (ЖД), а величина (h_2—h_1) — эластическое восстановление каучуков и невулканизованных резиновых смесей. Испытание проводят на пластометре с переменной нагрузкой.

Пластометр с переменной нагрузкой (рис. I.4) состоит из корпуса *1*, микрометра *4* и рычага *7* для груза. Рычаг имеет шкалы с делениями: от 3 до 15 Н, от 15 до 50 Н и от 50 до 200 Н. На рычаге с одной стороны укрепляют передвижной груз *6*, различный для каждого из трех диапазонов нагрузок, с другой стороны — противовес *3* с установочной гайкой.

Для измерения малых значений жесткости по Дефо (до 3 Н) используют стержень *5*, проходящий через нажимной стержень;

на стержень *5* накладывают разновесы. Нагрузку и разгрузку производят под действием рычага *8*.

Образец прогревают в приборе в течение 20 мин, затем помещают между двумя нажимными дисками и нагружают с помощью

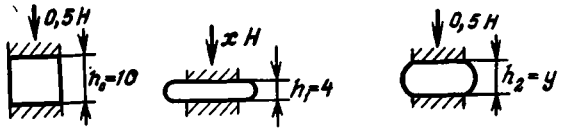


Рис. I.3. Схема определения жесткости и эластического восстановления каучука и резиновых смесей.

рычага *8*. Через 30 с записывают показание микрометра, затем рычагом *8* удаляют груз и через 30 с замеряют эластическое восстановление.

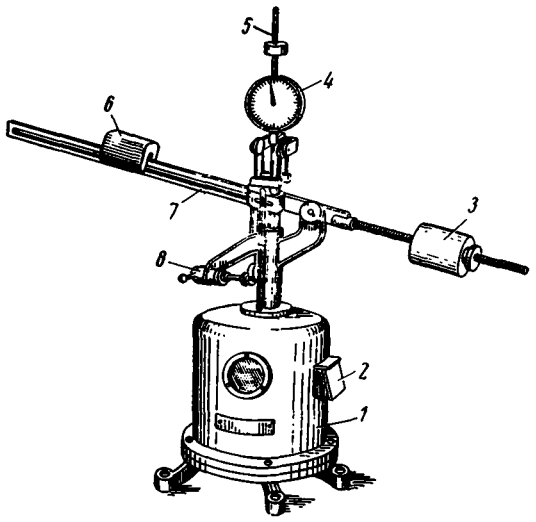


Рис. I.4. Пластометр с переменной нагрузкой (дефометр) для определения жесткости и эластического восстановления каучуков и невулканизованных резиновых смесей:

1 — корпус; *2* — дверца для загрузки; *3* — противовес; *4* — микрометр; *5* — стержень для нагрузки до 3 Н; *6* — груз; *7* — рычаг для груза; *8* — удерживающий рычаг.

В настоящее время в резиновой промышленности для оценки сопротивления деформации сдвига между подвижной и неподвижной поверхностями наиболее часто используют приборы типа сдвигового ротационного дискового вискозиметра Муни. В приборах этого типа испытуемый материал находится в зазоре между внутренней поверхностью камеры диаметром 51 мм и высотой 10,6 мм, имеющей рифленые стенки, и наружной рифленой поверхностью ротора диаметром 38,1 мм и высотой 5,54 мм. В отдельных случаях может применяться малый ротор диаметром 30,5 мм. При испыта-

нии определяют момент сопротивления вращению ротора в материале (M) в зависимости от продолжительности испытания при частоте вращения 2 об/мин и при постоянной заданной температуре. Момент сопротивления выражают в условных единицах и называют «вязкостью по Муни».

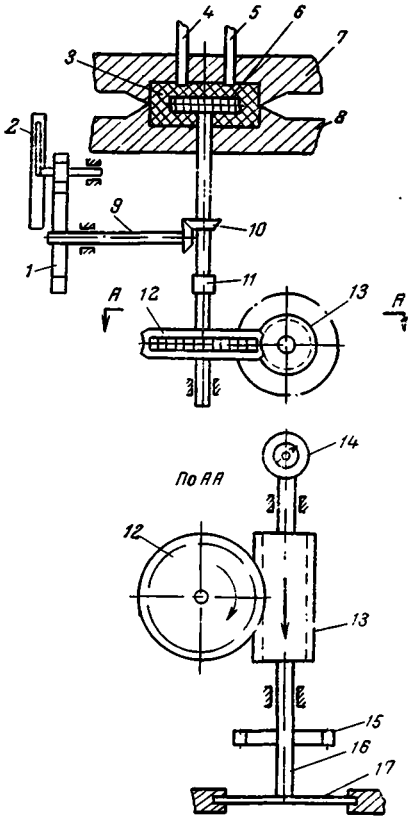


Рис. I.5. Принципиальная схема ротационного вискозиметра типа Муни (ВР-2):

1 — шестерня; *2* — указатель; *3* — резиновая смесь; *4, 5* — плунжеры; *6* — ротор; *7, 8* — части камеры; *9* — вал; *10* — коническая шестерня; *11* — муфта; *12* — червячное колесо; *13* — червяк; *14* — микрометр; *15* — приводная шестерня; *16* — вал; *17* — пружина.

Схема ротационного вискозиметра типа Муни приведена на рис. I.5.

В камеру, образуемую двумя разъемными частями *7* и *8*, помещают резиновую смесь *3*. Стенки камеры имеют электрический обогрев. Температуру в камере можно регулировать. Давление в камере поддержнвается постоянным с помощью плунжеров *4* и *5*, которые вдавливаются в смесь с помощью калиброванных пружин.

Внутри смеси вращается ротор *6*. Ротор находится на вертикальном валу с червячным колесом *12*, сцепленным с червяком *13*. Червяк закреплен на валу *16*, приводимом во вращение от электродвигателя через систему шестерен *15*.

Усилие, возникающее между червячным колесом и червяком при вращении ротора, пропорционально вязкости резиновой смеси. Это усилие вызывает продольное перемещение вала *16* и приводит к деформации пластинчатой пружины *17*. Деформация пружины измеряется по индикаторному микрометру *14*. Показания индикатора путем предварительной тарировки переведены в значения вязкости смеси.

Пружина *17* подобрана такой упругости, что при действии на ротор вращающего момента 8,4 Н·м она деформируется на 1 мм. Точность показаний индикатора 0,01 мм. Разница между вращающими моментами ротора и скорость вращения подобраны из расчета, что одно деление индикатора соответствует единице вязкости по Муни.

Эластическое восстановление смеси определяется с помощью специального указателя *2,* который соединен с основным валом муфтой сцепления *11*, конической шестерней *10* и валом *9*. Прибор имеет две стрелки — ведущую и ведомую.

Угловая скорость ведущей стрелки прибора увеличивается в 10 раз при помощи шестерен *1*. При вращении ротора в смеси ведущая стрелка указателя увлекает за собой ведомую и показывает угловую скорость вращения ротора, увеличенную в 10 раз.

При помощи муфты сцепления *11* верхняя половина вертикального вала ротора отсоединяется от нижней, т. е. от привода. Вследствие эластического восстановления смеси, подвергающейся при вращении в ней ротора деформации сдвига, освобожденный ротор поворачивается в сторону, обратную той, в которой происходило его принудительное вращение от мотора. Угол обратного поворота ротора пропорционален тенденции смеси к восстановлению.

При обратном повороте ротора ведомая стрелка остановится, а ведущая повернется на удесятеренный угол. Разница в показаниях стрелок будет пропорциональна эластическому восстановлению смеси.

Обычно испытания проводят при температуре 100 или 120 °С. За вязкость по Муни принимается величина минимального стационарного значения *M,* достигаемая через 4—6 мин с момента начала вращения ротора в камере. При выражении результатов испытаний обычно записывают значение вязкости по Муни, характеристику применяемого ротора, продолжительность прогрева материала в камере при неподвижном роторе, продолжительность вращения ротора и температуру испытания.

Например

60МБ1-5-100

где 60М — число единиц вязкости по Муни; Б — большой ротор; 1 — продолжительность предварительного прогрева, мин; 5 — продолжительность вращения ротора, мин; 100 — температура испытания, °С.

На практике перерабатываемые материалы с вязкостью по Муни при 100 °С до 35 усл. ед. обычно считаются «мягкими», а свыше 70 усл. ед. — «жесткими».

Способы оценки пластоэластических свойств по скорости истечения под давлением через калиброванные отверстия в настоящее время находят широкое применение в научных исследованиях для определения вязкости материалов при различных температурах, напряжениях и скоростях сдвига.

Вследствие различия условий проведения испытаний не существует однозначного соответствия между показателями оценки пластоэластических свойств, полученных различными методами, но качественное соответствие может быть найдено. Например, чем меньше пластичность, тем больше жесткость по Дефо и вязкость по Муни.

Склонность резиновых смесей к подвулканизации обычно оценивают по степени изменения пластичности, жесткости или вязкости по Муни в зависимости от длительности их прогрева при температурах 100—125 °С.

В настоящее время для оценки склонности резиновых смесей к подвулканизации наибольшее применение находят ротационные вискозиметры. Склонность к подвулканизации характеризуют временем начала подвулканизации τ_5, за которое вязкость образца по Муни превысит минимальное значение $M_{мин}$ на 5 усл. ед. при данной температуре испытания (рис. I.6). По возрастанию M после начала подвулканизации можно оценить скорость вулканизации, которая определяется разностью $(\tau_c - \tau_5)$, где τ_c — время, за которое вязкость по Муни образца превысит $M_{мин}$ вдвое ($2M_{мин}$). В процессе вулканизации сопротивление материала деформированию резко повышается, и он теряет способность к неограниченной деформации (течению). Это ограничивает возможность применения ротационных вискозиметров для оценки вулканизуемости резиновых смесей.

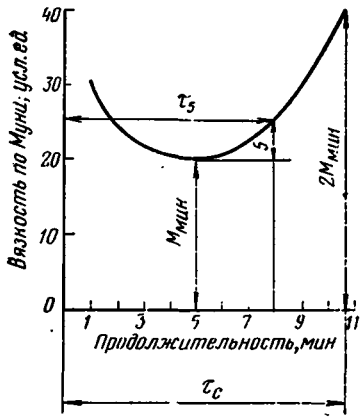


Рис. I.6. Зависимость вязкости по Муни резиновой смеси от продолжительности испытания.

Для этой цели применяются приборы, в которых может осуществляться динамическая деформация сдвига с малой амплитудой сдвигового смещения. Метод определения кинетики вулканизации на вулкаметре по сопротивлению образцов резиновых смесей симметричному знакопеременному сдвигу при заданной амплитуде стандартизован.

Образцы резиновых смесей (пластины) помещают между обогреваемыми поверхностями параллельных зажимных площадок. В вулкаметре при температуре вулканизации осуществляется многократная сдвиговая деформация образца с амплитудой около 40% относительной деформации и частотой не более 2 циклов/мин. Записывающее устройство прибора фиксирует кривую изменения усилия сдвига во времени, характеризующую кинетику вулканизации (рис. I.7).

За начало подвулканизации и вулканизации τ_c принимают время, при котором усилие сдвига после пребывания смеси в вязкотекучем состоянии начинает расти (т. В). Оптимальное время вулканизации τ_0 соответствует моменту, при котором усилие сдвига практически перестает меняться на участке *ГД* (момент завершения основного процесса образования структуры).

Одним из основных недостатков вулкаметров является наличие открытой испытательной формы, в которой нельзя получить образ-

цы заданных размеров и формы. Помимо сложности изготовления образцов другим недостатком является получение мало воспроизводимых показателей сдвиговых нагрузок. Поэтому при помощи вулкаметров нельзя определить вязкость материалов, несмотря на отсутствие заметного искажения кинетики вулканизации.

Этих недостатков лишены приборы, в которых, как и в вискозиметрах типа Муни, образец испытывается под давлением в закрытой камере. Одним из наиболее совершенных приборов этого типа является вибрационный реометр фирмы «Монсанто». В этом приборе биконический диск совершает колебательные движения в ра-

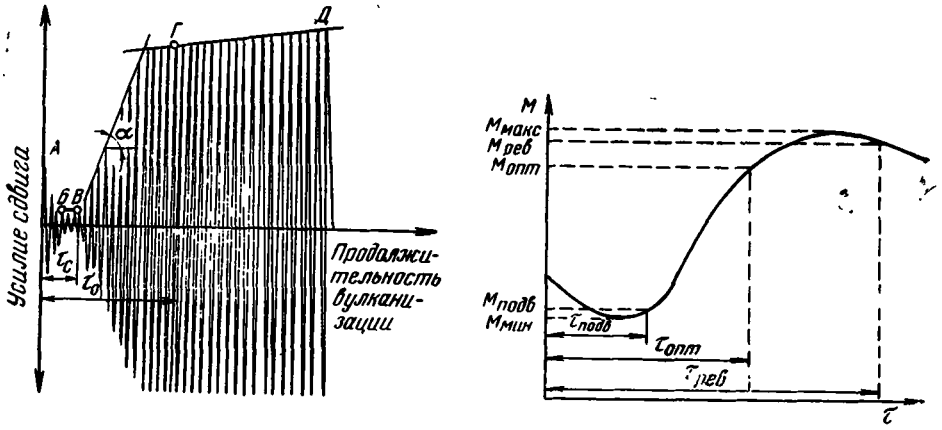


Рис. I.7. Зависимость усилия сдвига от продолжительности вулканизации резиновой смеси при испытании на вулкаметре.

Рис. I.8. Зависимость момента сопротивления деформации M от продолжительности вулканизации τ резиновой смеси при испытании на вибрационном реометре «Монсанто».

бочей камере на 1,3 и 5° с частотой 100 колебаний в минуту. Температура рабочей камеры регулируется с помощью электрического обогрева от 100 до 200 °С.

При испытании фиксируются значения моментов сопротивления матернала деформированию (пропорционального модулю сдвига) в зависимости от продолжительности. Форма типичной кривой, полученной на вибрационном реометре, представлена на рис. I.8.

В результате испытания одного образца можно определить условные показатели различных свойств резиновых смесей и резины: $M_{исх}$ характеризует исходную вязкость резиновой смеси, помещенной в камеру прибора; $M_{мин}$ — соответствует минимальному значению вязкости при температуре испытания; по отношению $M_{исх}/M_{мин}$ можно судить о термопластичности резиновой смеси.

Время от начала испытания, за которое $M_{мин}$ увеличится так, что стрелка переместится на одно деление шкалы прибора, характеризует сопротивление резиновых смесей подвулканизации $\tau_{подв}$.

$M_{макс}$ — момент сопротивления деформированию, соответствующий максимальной степенн вулканизации. Принято считать величину $M_{мин}+0{,}9\ (M_{макс}-M_{мин})$ моментом сопротивления деформированию, соответствующим оптимальной вулканизации $M_{опт}$, а время от начала испытаний до достижения $M_{опт}$ — оптимальным временем вулканизации $\tau_{опт}$. Разность $\tau_{опт}-\tau_{подв}$ характеризует скорость процесса вулканизации, а по времени, за которое максимальное значенне момента сопротивления деформированию уменьшится до $0{,}98\,M_{макс}$, судят о наступлении реверсни $\tau_{рев}$.

Клейкость, т. е. способность к прочному соединению между собой двух контактирующих образцов, является одним из важных свойств, определяющнх технологнческие качества резиновых смесей. Она определяет возможность проведения технологического процесса изготовленія изделий из отдельных невулканизованных деталей (конфекцию изделий). В результате контакта между двумя поверхностямн возникает адгезионная связь, являющаяся следствием действня межмолекулярных сил.

Клейкость материала зависнт не только от свойств поверхности, но определяется также возможностью плотного контакта между поверхностями склеиваемых образцов, т. е. упруговязкими характеристиками. Время, за которое достигается предельное значение прочности склеивания, тем больше, чем больше вязкость контактирующнх систем. Внешняя скленвающая способность, обусловленная силамн, посредством которых сцепляются разнородные тела, называется *адгезией.* В случае одинаковой природы соприкасающихся поверхностей говорят об *аутогезии. Когезия* — сцепление молекул одного рода под действием сил притяжения. Когезионная прочность каучуков и резиновых смесей является важной технологической характеристикой н определяет в значительной мере возможность их переработки в изделия. Аутогезионная прочность обычно ниже когезионной, так как зависит от условий контакта, однако при длительном соприкосновении одинаковых поверхностей и установлении в зоне контакта структуры, характерной для любой точки в объеме тела, прочность аутогезионного соединения приближается к когезионной прочности материала.

Аутогезия полимеров, находящихся в вязкотекучем или высокоэластичном состоянии, обычно объясняется взанмной диффузией элементов их макромолекул нз слоя в слой через поверхности соприкосновения.

Определение клейкостн каучуков и резиновых смесей в основном заключается в нзмеренин силы, необходимой для разделения (расслаивания) образцов, дублированных под определенной нагрузкой в течение заданного времени.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНЫ

Важнейшей особенностью, определяющей в значительной степени механнческне свойства резины, является релаксация напряжения, проявляющаяся в постепенном спаде напряжения в образ-

це при неизменяющемся во времени значении деформации (рис. I.9). Изменение напряжения во времени для резин происходит до некоторого конечного значения, называемого *равновесным напряжением*. Уровень его определяется в основном густотой вулканизационной сетки в резине. Скорость релаксационных процессов зависит от соотношения энергии межмолекулярного взаимодействия в полимере и энергии теплового движения молекул. Чем выше температура, тем энергичнее тепловое движение молекул, тем быстрее протекают релаксационные процессы. Поведение резин при механических деформациях будет определяться как ее упругими свойствами при равновесии, так и скоростью установления этого равновесия. Поскольку установление равновесия между деформацией и напряжением происходит относительно медленно, резина обычно работает в неравновесном состоянии, и напряжения, возникающие при деформации резин с постоянной скоростью, будут зависеть от скорости деформирования.

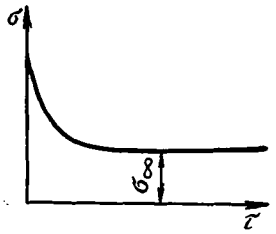


Рис. I.9. Зависимость напряжения σ от времени τ в растянутом на постоянную величину резиновом образце (релаксация напряжения).

Если образец резины деформировать с бесконечно малой скоростью, при которой будут успевать проходить релаксацнонные процессы, то при значениях деформации до 200% обнаруживается зависимость истинного напряжения от деформации, близкая к прямой:

$$\sigma_\infty = E_\infty \varepsilon$$

Величина E_∞, называемая *равновесным модулем* резины или модулем высокоэластичности, не зависит от временн и представляет собой коэффициент пропорциональности между истинным напряжением резины σ_∞ в равновесном состоянии и соответствующей относительной деформацией $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$.

$$E_\infty = \frac{Pl_0}{S_0(l - l_0)}$$

где P — нагрузка на образец; S_0 — исходная площадь поперечного сечения образца; l_0 — начальная длина образца; l — длина деформированного образца.

Равновесный модуль резины характеризует густоту пространственной вулканизационной сетки:

$$E_\infty = \frac{3\rho RT}{M_c}$$

где ρ — плотность полимера; M_c — молекулярная масса отрезка макромолекулы, заключенного между узлами пространственной сетки; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Для установления истинного равновесия в резине требуется весьма длительное время. Поэтому обычно определяют *условно-равновесный* модуль путем измерения напряжения при заданной степени деформации после завершения основных релаксационных процессов (через 1 ч при 70 °С). Условно-равновесный модуль можно также определить путем измерения деформации образца при заданной нагрузке после завершения *ползучести*. Ползучесть — увеличение деформации образца при заданной нагрузке, у вулканизатов она условно достигает постоянного значения примерно через 15 мин после нагружения.

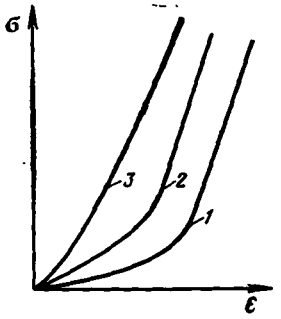


Рис. I.10. Зависимость напряжения σ от деформации ε при растяжении резиновых образцов:
1 — ненаполненная резина на основе НК; *2* — резина на основе НК, содержащая 20 масс. ч. технического углерода марки ДГ-100; *3* — резина на основе НК, содержащая 50 масс. ч. технического углерода марки ДГ-100.

При эксплуатации изделий резина, как правило, не подвергается большим деформациям, приближающимся к разрывным, но в лабораторной практике испытания резины на разрыв применяются очень широко, так как в этих условиях наиболее наглядно проявляются ее специфические свойства.

Зависимость напряжения, возникающего в резине, от деформации с постоянной скоростью имеет сложный характер и определяется составом резины (рис. I.10). Если только что деформированный образец резины подвергнуть повторной деформации, то наблюдается снижение напряжений в нем при заданных степенях деформации, своеобразное «размягчение», получившее название *эффекта Патрикеева—Маллинса*. Это явление связывают с разрушением в резине тиксотропных структур, а также с изменением конфигурации цепей полимерной сетки, вызванным смещением узлов в процессе деформации и их замедленным последующим возвращением в исходное состояние.

Так как на свойства резин при растяжении оказывает влияние большое число факторов, то для определения прочности при растяжении и относительного удлинения был стандартизован метод, заключающийся в растяжении образцов с постоянной скоростью при заданной температуре до разрыва. На прочность резины большое влияние оказывает масштабный фактор — форма и размеры образца. Чем меньше испытуемый образец, тем больше значение прочности и расхождения между результатами параллельных испытаний. Поэтому при определении прочности на разрывных машинах предусматривается однократное растяжение со скоростью 500 мм/мин образцов в виде двухсторонних лопаток строго заданных размеров.

Прочность резины при растяжении вычисляют как отношение нагрузки $P_р$, вызвавшей разрыв образца, к первоначальной пло-

щади поперечного сечения образца S_0 в участке разрыва

$$f_p = \frac{P_p}{S_0}$$

Относительное удлинение при разрыве ε_p **выражают** отношением приращения длины рабочего участка образца в момент разрыва l_p к первоначальной его длине l_0:

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100\%$$

Относительное остаточное удлинение резины после разрыва θ_p вычисляют как отношение изменения длины рабочего участка образца после разрыва к первоначальной длине:

$$\theta_p = \frac{l_2 - l_0}{l_0} \cdot 100\%$$

Условное напряжение при заданном удлинении f_ε, характеризующее жесткость резины при растяжении, выражают значением нагрузки при этом удлинении P_ε, отнесенной к единице площади первоначального сечения образца S_0:

$$f_\varepsilon = \frac{P_\varepsilon}{S_0}$$

Обычно вычисляют условные напряжения при деформациях 100, 200, 300 и 500%. В практике их часто называют модулями резины при заданной степени деформации.

Дополнительной характеристикой резины является *истинная прочность при растяжении* σ_p, рассчитанная с учетом изменения площади поперечного сечения образца к моменту разрыва, исходя из условий неизменности объема деформируемого образца:

$$\sigma_p = f_p\left(\frac{\varepsilon_p}{100} + 1\right)$$

Вследствие существенного изменения свойств резины в зависимости от температуры широко применяют определение различных показателей при повышенных или низких температурах. В этом случае отношение любого выбранного показателя, определенного при повышенной или низкой температуре, к тому же показателю, полученному при комнатной температуре, называют *коэффициентом теплостойкости* или *морозостойкости* резины соответственно. Для определения коэффициента теплостойкости обычно используют отношения значений прочности при растяжении и относительных удлинений, а для определения коэффициента морозостойкости — отношение значений растяжений, вызываемых одинаковой нагрузкой.

Для оценки разрушения образцов резины при наличии местных повреждений, в зоне которых при деформации образцов концентрируются напряжения, проводят испытание образцов на сопротив-

ление раздиру. Показателем является разрывная нагрузка, отнесенная к толщине надрезанного образца специальной формы, при скорости деформации 500 мм/мин. Толщина и форма образца, глубина надреза стандартизованы.

Широко распространены методы определения *твердости резины*, под которой понимают способность резины противостоять внедрению в нее твердого индентора под действием определенной снлы. При определении твердости резины твердомером ТШМ-2 измеряют глубину погружения стального шарика диаметром 5 мм, находящегося под нагрузкой 10 Н в течение 30 с, в испытуемый образец резины толщиной не менее 6 мм.

Наибольшее распространение получил метод определения твердости резины твердомером ТМ-2. Этот метод заключается во вдавливании стандартной иглы в испытуемый образец резины под действием пружины, рассчитанной на определенное усилие. Результаты испытания выражаются по шкале в условных единицах от 0 до 100. При очень высокой твердости (показатель равен 100) игла не погружается в образец. Твердость резины (в усл. ед.) по ТМ-2 колеблется в широких пределах:

Очень мягкая	15—30
Мягкая	30—50
Средняя	50—70
Твердая	70—90
Очень твердая	>90

В настоящее время принят метод определения твердости, рекомендоваиный международной организацией по стандартизации (ИСО). При определении твердости по данному методу учнтываются релаксационные процессы и трение. Твердость оценивается по разности глубин погружения в образец шарика диаметром 2,5 мм под действием контактной (0,30 Н) и основной (5,50 Н) нагрузок. Глубина погружения измеряется в международных еднницах IRHD или в сотых долях мм: значение «0» в международных единицах соответствует твердости материала с модулем Юнга (величина, близкая к модулю высокоэластичности), равным 0, «100» — с модулем Юнга, равным ∞. Показатели твердости в международных единицах близки к условным единицам, определяемым на твердомере ТМ-2.

Твердость является важнейшей эксплуатационной характеристикой резины и резиновых изделий, а для некоторых из них (например, для обрезиненных валов печатных машин) — главной. Определенне твердости широко используется для контроля качества резины, так как занимает мало времени. В то же время этот метод чувствителен к изменению состава резины и технологического процесса.

Для того чтобы деформировать образец резины, необходимо совершить *работу деформации*, которую можно определить, измерив площадь под кривой нагрузка — удлинение (площадь диаграммы

ABCFA на рис. I.11). Работа деформации превращается в резине в *энергию упругости.*

В процессе деформации часть энергии упругости необратимо рассеивается в виде тепла в результате внутреннего трения (*гистерезисные потери*). Вследствие этого работа, возвращаемая при разгрузке образца, будет меньше работы, затрачеиной на его деформацию (площадь диаграммы *EDCFE*).

Отношение работы, возвращенной при разгрузке деформированного образца, к работе, затраченной на эту деформацию, определяет *полезную упругость резины.* Отношенне рассеянной энергии к работе деформации характернзует *потери энергии на гистерезис.* Эта велнчина пропорциональна площади гистерезисной петли (площадь диаграммы *ABCDE*). При повторных цнклах деформацин площадь гистерезисной петли постепенно уменьшается и после трех—пяти циклов достигает некоторого относительно постоянного значення. Для резин различного состава гистерезнсные потери изменяются в широких пределах и могут колебаться от 10 до 90%.

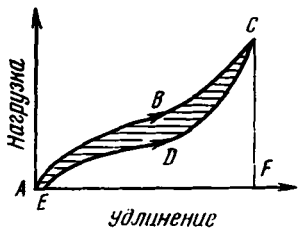


Рис. I.11. Диаграмма нагрузка — удлинение (ABC) и нагрузка — сокращение (CDE) резинового образца.

Способность поглощать и возвращать механнческую энергию является одним из наиболее отличительных свойств резины, выделяющнм ее среди других материалов. Так, удельная энергия, поглощаемая резиной, составляет около 45 000 Дж/кг, а отожженной пружинной сталью — примерно 300 Дж/кг. Поскольку гистерезнсные потери в сильной степенн зависят от продолжнтельности воздействия деформирующей нагрузки и скорости перехода от нагружения к разгружению, которые трудно выдерживать постоянными, испытания резины для определения гистерезисных потерь по кривым нагрузка — удлиненне проводятся относнтельно редко.

О гистерезисных потерях н полезной упругости можно судить по величине отношения энергии, возвращенной резиновым образцом после удара по нему специального бойка, к общей энергии, затраченной на удар. Эту величину называют *эластичностью по отскоку* н выражают в процентах. Энергия, затраченная на удар, определяется массой бойка маятника н высотой его установки относительно образца. Энергия, возвращенная резиновым образцом, определяется высотой отскока бойка после удара. Испытания на эластичность по отскоку проводят на относительно простых прнборах — маятниковых упругомерах. Эластичность, определяемая по отскоку, может изменяться в широких пределах (от 5 до 85%) в зависимости от состава резины.

Поведенне резин при ударных, пернодических и других переменных внешнх механическнх воздействиях обусловлено ее *динамическими свойствами.* Важнейшим показателем, определяющим

жесткость резины, при заданных условиях периодического гармонического нагружения, является *динамический модуль* — отношение амплитуды напряжения f_0 к амплитуде деформации ε_0:

$$E_{\text{дин}} = \frac{f_0}{\varepsilon_0}$$

Динамический модуль резины может рассматриваться как сумма двух составляющих — равновесной E_∞ и неравновесной, или релаксационной, E_τ частью модуля, обусловленной незавершенной релаксацией и определяющей механические гистерезисные потери при заданном режнме деформации. При динамнческих режимах деформации определяют *относительный гистерезис* Γ — долю рассеиваемой в виде механических потерь энергии, которая затрачивается на деформацию q за цикл:

$$\Gamma = \frac{q}{W} = \frac{2q}{E_{\text{дин}}\varepsilon_0^2}$$

где W — общая энергия за цикл нагружения.

Для характеристики гистерезисных потерь резины в условиях гармонических периодическнх деформаций нспользуется *модуль внутреннего трения* K — удвоенное значение механических потерь за цикл при амплитуде динамической деформацин, равной единице, т. е.

$$K = \frac{2q}{\varepsilon_0^2}$$

Тогда

$$\Gamma = \frac{K}{E_{\text{дин}}}$$

Динамические свойства резин определяют стандартными методами по растяжению образцов под действием удара маятника, при измерении вращающего и изгнбающего моментов при вращении изогнутого образца резины определенной формы, а также на специальных вибраторах.

Необратимые изменения структуры и свойств полимерных материалов, в том числе резин, под действием механических деформаций приводят к разрушению материалов и называются *утомлением* нли *динамической усталостью.* При этом наряду с механическими факторами неизбежно оказывают действие и другие, немеханические факторы — свет, тепло, кислород и др.

В резинах, подвергаемых постоянной статической нагрузке или постоянной деформации, в результате утомления накапливается *остаточная деформация* $\varepsilon_{\text{ост}}$. Обычно ее определяют при сжатии образцов, имитируя условия эксплуатации резиновых изделий в качестве уплотнителей. Испытание проводят на образцах цилиндрической формы, подвергая их сжатию (обычно 20%) и выдерживая

сжатом состоянии при нормальной или повышенной температуре заданное время:

$$\varepsilon_{ост} = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \cdot 100\%$$

где h_0 — первоначальная высота образца; h_1 — высота сжатого образца; h_2 — высота образца после снятия нагрузки или деформации и отдыха.

Поведение резин в условиях динамического нагружения характеризуется *усталостной,* или *динамической, выносливостью* N — числом циклов многократных деформаций образцов резин в регламентированных условиях до их разрушения.

Переменными условиями при испытании резин на усталостную выносливость могут быть деформация; нагрузка и частота деформации. В зависимости от условий испытания усталостная выносливость различных резин существенно различается.

Разработано большое число методов испытания резин на усталостную выносливость. Широко применяют испытания образцов резин в виде двухсторонних лопаток на многократное растяжение до разрушения. Стандартизован метод испытания образцов в виде массивных цилиндров при многократном сжатии до разрушения.

При многократном сжатии в массивных образцах устанавливается постоянная высокая температура, характеризующая *теплообразование* в резине за счет гистерезисных потерь и отвода тепла в окружающую среду.

Весьма часто применяются испытания на сопротивление резин образованию и разрастанию трещин в образцах, подвергаемых многократному изгибу и имеющих зоны повышенной концентрации напряжений, в которых происходит разрушение образца.

При испытаниях на *сопротивление разрастанию трещин* наблюдают за ростом до определенного предела повреждения, которое наносится на испытуемый образец путем прокола или надреза, а при испытании на *сопротивление образованию трещин* определяют число циклов деформации до начала разрушения образца — до появления на нем первичных трещин.

Получил распространение метод определения динамической выносливости N резины при симметричном цикле нагружения путем вращения изогнутого образца до разрушения. В этом случае испытания проводят в условиях гармоничного динамического режима деформации. Помимо динамической выносливости определяют коэффициенты динамической выносливости β_f и β_ε, характеризующие степень влияния повторности симметричного нагружения на прочность резины, исходя из соотношений

$$N = \left(\frac{f_p \cdot 100}{E_{дин}\varepsilon_0}\right)^{\beta_f} \quad \text{или} \quad N = \left(\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_0}\right)^{\beta_\varepsilon}$$

где f_p — прочность при растяжении при заданной температуре; $E_{дин}$ — динамический модуль, определенный при тех же условиях, что и выносливость; ε_0 — амплитуда деформации; ε_p — относительное удлинение при разрыве образцов при заданной температуре.

Трение резиновых деталей по твердой поверхности вызывает их поверхностное разрушение за счет *износа* (*истирания*). В процессе истирания происходит отделение мелких частиц материала с трущихся поверхностей. *Износостойкость* резин характеризуется истираемостью α, представляющей убыль объема двух образцов резины ΔV, приходящуюся на единицу работы трения A при заданном режиме испытания образцов специальной формы:

$$\alpha = \frac{\Delta V}{A}$$

Истирание резины является сложным процессом, механизм которого существенно зависит от свойств резины, поверхностей трения и условий их взаимодействия. В местах контакта неровностей поверхности материалов возникают местные напряжения и деформации. При трении резины о поверхности, имеющие очень острые и твердые грани, происходит *абразивный износ* (микрорезание). Если истирающая поверхность шероховатая, но не имеет острых режущих выступов, то при скольжении материалов происходит многократное нагружение зон контакта, которое приводит к *усталостному износу* резины. В условиях трения этот вид износа наиболее характерен для резиновых изделий.

При трении резины по относительно гладким поверхностям и при высоком значении коэффициента трения между резиной и истирающей поверхностью контактные напряжения достигают значений прочности резины, и наблюдается наиболее интенсивный *когезионный износ,* или истирание посредством «скатывания».

Для оценки истираемости резин используют различные приборы, в которых проводят испытание образцов строго определенной формы в условиях трения, скольжения или качения с проскальзыванием. Образцы подвергают истиранию либо на абразивной шлифовальной шкурке (абразивный износ), либо на металлической сетке (усталостный износ). Постоянными величинами при испытании являются скорость скольжения и нагрузка на образец. Изменение объема образцов обычно оценивают по потерям массы, а работу трения вычисляют, зная силу трения и длину пути, проходимого образцом за время испытания.

Существует целый ряд и других более специфических методов лабораторных и стендовых испытаний резины. Лабораторные испытания простых, специально приготовленных образцов не могут отразить реальных условий эксплуатации, но позволяют строго регламентировать и упрощать условия деформации и получать хорошо воспроизводимые результаты в отличие от результатов эксплуатационных испытаний. Поэтому лабораторные испытания простых образцов являются первым и основным этапом при разработке новых или контроле качества существующих видов резиновых изделий. Знание общих закономерностей поведения резины в различных условиях помогает установить связь между лабораторными и эксплуатационными характеристиками изделия.

Литература

Израелит Г. Ш. Механнческие испытання резины и каучука. М. — Л., Госхимиздат, 1949. 455 с.

Резниковский М. М., Лукомская А. И. Механические испытания каучука и резины. М., «Химия», 1968. 500 с.

Резина. Методы испытаний. Сборник государственных стандартов. М. Издательство стандартов, 1968. 331 с.

Скотт Дж. Р. Физические испытания каучука и резины. М., «Химия», 1968. 315 с.

Лукомская А. И., Евстратов В. Ф. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. М., «Химия», 1975. 360 с.

Часть II

КАУЧУКИ

Глава 3

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАУЧУКОВ

Натуральный каучук* (НК) известен человеку очень давно. Первые сведения об использовании каучука, выделяемого из млечного сока тропических каучуконосных деревьев, относятся к XVI в.

Промышленное применение натурального каучука в Европе началось в первой половине XIX в. Вначале изготовляли прорезиненные ткани с применением растворов каучука в органическом растворителе. Однако по прочности и долговечности такие изделия были мало пригодны для практических целей. После открытия 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 прошлого столетия началось строительство ряда крупных резиновых заводов: «Треугольник», «Каучук», «Богатырь», «Проводник» и др.

В конце XIX 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, В. Гильдена, посвященные установлению химической структуры натурального каучука.

Существенный вклад в проблему получения синтетического каучука (СК) внесли русские ученые А. М. Бутлеров, И. Л. Кондаков, И. И. Остромысленский, А. К. Фаворский, С. В. Лебедев, Б. В. Бызов. Работы С. В. Лебедева, показавшего в 1909 г. способность диеновых углеводородов (в частности, бутадиена) к полимеризации с образованием каучукоподобных материалов, имели важнейшее значение для организацин промышленного производства СК.

В дореволюционной России резиновая промышленность потребляла импортный НК и полностью зависела от иностранного рынка.

---

* Слово «каучук» произошло от двух индейских слов: *каа* — дерево и *о-чу* — течь, плакать — и означает «слезы дерева».

После Октябрьской революции в связи с экономической блокадой отечественные резиновые заводы оказались лишенными сырья.

Индустриализация страны, быстрый рост новых отраслей промышленности (автотракторной, авиационной) настоятельно требовали скорейшего развития промышленного производства СК, так как организовать плантации каучуконосных деревьев и наладить сбор натурального каучука не позволяли природно-климатические условия. В СССР в 1932 г. впервые в мире был пущен завод по производству СК по способу, предложенному С. В. Лебедевым с сотрудниками. Синтетический каучук получали полимеризацией бутадиена, полученного одностадийным каталитическим разложением этилового спирта, в присутствии металлического натрия в качестве катализатора процесса. Несколько позже было организовано промышленное производство СК методом эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом или другими мономерами в Германии, США, Канаде и некоторых других странах. В настоящее время производство СК по объему существенно превосходит производство НК.

Наряду с общим ростом производства совершенствовались и методы синтеза, позволившие значительно расширить ассортимент и получить синтетические каучуки, по комплексу свойств существенно превосходящие натуральный.

В зависимости от свойств и областей применения можно выделить *каучуки общего назначения,* применяемые в массовом производстве изделий (шины, резиновые технические изделия, обувь и др.), и *каучуки специального назначения* для изготовления резин с некоторыми специфическими свойствами (стойкостью к различным средам, газонепроницаемостью, морозостойкостью и др.).

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.

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.

Структура цепи определяет природу и энергию межатомных связей, причем чем выше энергия связей, тем выше термостойкость полимера. Некоторые значения энергий связей (кДж/моль) представлены ниже:

C—C	349	Si—Si	223
C—O	353	C—F	466
C—Si	319	C—Cl	340
Si—O	454	C—H	416

Они могут несколько меняться в зависимости от особенностей электронного строения, определяемого составом и структурой соседних групп атомов.

Структура повторяющихся звеньев будет определять основные свойства эластомеров и прежде всего их способность к структурированию или деструкции под действием различных факторов. Эластомеры можно разделить на две группы: с ненасыщенной и насыщенной углеводородной или элементоорганической цепью. От химической структуры повторяющих звеньев будет зависеть и межмолекулярное взаимодействие в полимерах, так как различные группы атомов обладают разными силами межмолекулярного сцепления.

Взаимодействие между отдельными группами атомов может быть охарактеризовано величиной *константы притяжения* G $[(\text{мкДж}\cdot\text{м}^3)^{1/2}]$:

—CH=	227		
—CH_2—	231		
=CH_2	388	—C(=O)—	562
—CH_3	438	—CN	838
—CF_2—	307	—C_6H_4—	1345
—O—	143	—C_6H_5	1503

Мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия является *плотность энергии когезии*, которая эквивалентна работе удаления взаимодействующих молекул или групп атомов на бесконечно большое расстояние друг от друга. Плотность энергии когезии часто выражают через *параметр растворимости* δ, численно равный корню квадратному из величины плотности энергии когезии и характеризующий способность веществ к взаимному растворению. При равенстве параметров растворимости вещества хорошо взаиморастворимы. Параметр растворимости полимера находят по уравнению

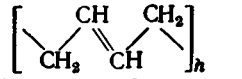
$$\delta = \left(\rho \sum G\right)/M$$

где ρ — плотность полимера; ΣG — сумма констант притяжения отдельных групп атомов в повторяющемся звене; M — молекулярная масса элементарного звена.

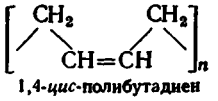
Межмолекулярное взаимодействие в полимере определяет его способность к набуханию или растворению в различных низкомолекулярных жидкостях, поведение при низких температурах, эластические и другие свойства.

Свойства полимеров, синтезированных на основе одних и тех же мономеров, могут быть различны в зависимости от порядка присоединения звеньев и их пространственного расположения. Полимеры с регулярно построенными в пространстве цепями называются *стереорегулярными*, а реакции полимеризации, протекающие с образованием стереорегулярных полимеров, — *стереоспецифическими*. Так, при стереоспецифической полимеризации бута-

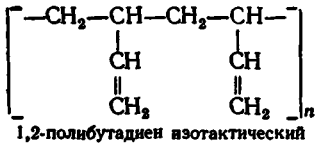
диена получено четыре стереорегулярных полимера, существенно отличающихся по физическим, механическим, а также некоторым химическим свойствам:



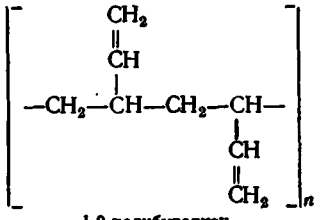
1,4-*транс*-полибутадиен



1,4-*цис*-полибутадиен



1,2-полибутадиен изотактический



1,2-полибутадиен синдиотактический

1,4-*транс*-Полибутадиен, 1,2-полибутадиен изотактический и 1,2-полибутадиен синдиотактический — жесткие кристаллизующиеся пластики белого цвета, способные образовывать волокна, а 1,4-*цис*-полибутадиен — каучук. Чередование звеньев различной конфигурации в макромолекуле полимера может быть произвольным (статистическим) и упорядоченным. Часто структура полимера бывает такой, что лишь отдельные участки молекулярной цепи стереорегулярны. Отношение числа звеньев, входящих в стереорегулярные участки в виде блоков, к общему числу звеньев характеризует *степень стереорегулярности.* Статистические полибутадиены и полимеры, содержащие даже 70—90% блоков 1,4-*транс*- или 1,2-звеньев изотактической или синдиотактической структуры, — каучуки. С усложнением структуры мономерного звена число возможных стереорегулярных полимеров увеличивается. При полимеризации изопрена (2-метилбутадиена-1,3) можно получить 6 стереоизомеров: 1,2-изотактический, 1,2-синдиотактический, 3,4-изотактический, 3,4-синдиотактический, 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-полимеры.

Наряду с обычными структурными характеристиками сополимерам свойственна также композиционная неоднородность (т. е. наличие в них участков цепей с составом, отличным от среднего) и чередование звеньев сомономеров в молекулярных цепях. Предельными случаями различного чередования звеньев являются *альтернантные,* или чередующиеся, сополимеры и *блок-сополимеры.*

Блок-сополимеры — линейные сополимеры, макромолекулы которых состоят из чередующихся блоков гомополимеров или статистических сополимеров, различающихся по составу и строению:

$$-(A)_n-(B)_m-(A)_l-(B)_k-$$

где A и B — мономерные звенья; n, m, l, k — число повторяющихся звеньев в блоке.

Альтернантные сополимеры — линейные сополимеры, молекулы которых состоят из строго чередующихся в определенном порядке различиых мономерных звеньев:

—A—B—A—B—A—B—

Полимеры, отличающиеся высокой упорядоченностью строения молекулярной цепи, характеризуются способностью к кристаллизации как в неориентированном состоянии, так и при деформации. Для каучуков образование кристаллической фазы определяет, с одной стороны, повышение прочностных свойств резин на их основе по сравнению с аморфными, а с другой стороны, приводит к затвердеванию каучуков и ухудшению эластических свойств резин при низких температурах.

Скорость кристаллизации каучуков и резин можно определять *временем полупериода кристаллизации* $\tau_{1/2}$, т. е. временем, за которое изменение свойств, характеризующих кристаллизацию, произошло наполовину. Кристаллизация проявляется в определенном для каждого полимера температурном интервале и характеризуется *температурой максимальной скорости кристаллизации* T_1 и *температурой плавления* кристаллической фазы $T_{пл}$. Обычно *максимальная степень кристаллизации* каучуков и резин невысока (20—30%). Деформация каучука приводит к повышению температуры плавления кристаллической фазы и может способствовать образованию кристаллов при температурах выше температуры плавления неориентированных образцов.

Состав и химическая структура полимеров определяют температуру их перехода в застеклованное, твердое аморфное состояние. Средняя температура интервала перехода каучукоподобного полимера в стеклообразное состояние называется *температурой стеклования* T_c. Температура стеклования является показателем морозостойкости каучука — нижним температурным пределом сохранения эластических свойств.

В температурных областях, отвечающих высокоэластическому и вязкотекучему состояниям, техиологические свойства каучуков и физико-механические свойства резин на их основе в значительной степени определяются молекулярной массой M, молекулярно-массовым распределением MMP и степенью разветвленности молекул.

С увеличением M каучуков их вязкость возрастает в соответствии с уравнением

$$\eta = K\overline{M}_{\omega}^{\alpha}$$

где η — вязкость; $\overline{M}_{\omega}$ — среднемассовая молекулярная масса; K и α — константы, причем обычно $\alpha = 3{,}4$, а K зависит от природы полимера.

Увеличение M каучука до определенного значения способствует повышению износостойкости, прочностных и упругогистерезисных свойств резин на его основе.

Величина молекулярной массы полимера в значительной степени определяет его способность к пластикации (деструкции под действием механических напряжений).

В результате исследования влияния ММР, характеризующегося отношением среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой, на свойства полимера показано, что увеличение полидисперсности каучуков при данной среднемассовой молекулярной массе приводит к улучшению технологических свойств каучуков линейной структуры и в то же время ухудшению физико-механических свойств резин на их основе: существенному уменьшению эластичности, ухудшению гистерезисных свойств и снижению напряжений при растяжении. Аналогичное влияние на свойства полимера оказывает и разветвленность молекулярных цепей. Поэтому стремятся синтезировать такие каучуки с удовлетворительными технологическими свойствами, на основе которых можно было бы получать резины с хорошими физико-механическими свойствами.

В отечественной технической литературе термин «каучук» применяется для обозначения как чистого полимера, так и технического продукта, содержащего различные примеси, состав которых зависит от условий получения, и некоторые специально введенные добавки. Примеси и добавки могут оказывать существенное влияние на поведение каучука при переработке. Так, например, даже очень незначительные примеси солей металлов переменной валентности существенно ускоряют процессы старения каучука и резины. Наличие гидрофильных примесей ухудшает диэлектрические свойства резин. На заключительных стадиях получения в каучуки для защиты от старения вводят противостарители, которые в зависимости от химической природы могут изменять окраску цветных резин.

Учитывая, что свойства каучуков в основном характеризуют только их технологические свойства и практически не отражают эксплуатационных свойств резин, на практике прибегают к оценке каучуков по свойствам вулканизатов *стандартных резиновых смесей.* Стандартная резиновая смесь характеризуется строго определенными составом и способом изготовления. Она должна обеспечить получение резины с оптимальным, типичным для данного каучука комплексом свойств.

Сложность подбора рецептуры стандартной смеси для каждого каучука состоит в том, что она должна позволить наилучшим образом выявить его возможности, определяя большое число показателей, и тонкие различия между отдельными партиями каучуков, отличающимися сроком изготовления, качеством сырья, содержанием различных примесей. В рецептуре стандартной смеси всегда отражаются особенности состава резин для данных каучуков в технических смесях (например, наличие усиливающего наполнителя, вид и содержание вулканизующих агентов и т. д.).

Для того чтобы составить обоснованное представление о рациональности выбора того или иного каучука в каждом конкретном случае, результатов оценки стандартных смесей обычно недоста-

точно. Для более полной характеристики каучуков необходимо знание также других характеристик — механических, физических, технологических.

Зная свойства как самих каучуков, так и стандартных смесей на их основе и учитывая реальные условия эксплуатации того или иного изделия, определяют состав для конкретных производственных смесей. Большое влияние на выбор каучука для производства того или иного изделия оказывают экономические соображения.

Литература

Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М., «Химия», 1972. 392 с.

Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Изд. 2-е, перераб. Л., «Химия», 1975. 479 с.

Энциклопедия полимеров. М., «Советская энциклопедия», т. 1, 1972, 1224 с.; т. 2, 1974, 1032 с.

Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Высшая школа», 1972, 320 с.

Синтетический каучук. Под ред. И. В. Гармонова. Л., «Химия», 1976. 752 с.

Глава 4

НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

Источником получения натурального каучука (НК) является сок каучуконосных растений. Каучуки, получаемые из дикорастущих тропических каучуконосов, называются лесными. Лесные каучуки в большом количестве были ввезены в Европу впервые в 1827 г. В настоящее время их добыча составляет всего 1—2% общего количества натурального каучука, который практически весь получают с плантаций бразильской гевеи (Hevea Brasiliensis), расположенных главным образом в тропической Юго-Восточной Азии. Гевея — весьма мощное растение, достигающее 30 м в высоту и 2,5 м в обхвате.

Общая площадь под плантациями НК сейчас превышает 3,5 млн. га. Густота посадок — приблизительно 500—760 (в среднем 600) каучуконосных деревьев — на 1 га, но после удаления слабых растений остается не более 250 деревьев. Современные способы селекции растений, применение стимуляторов роста обеспечивают сбор каучука на некоторых плантациях до 2 тыс. кг/га.

Производство НК в 1975 г. составило около 3,5 млн. т, к 1980 г. ожидается увеличение до 5 млн. т.

ЛАТЕКС

Латекс — млечный сок каучуконосных растений — представляет собой водную дисперсию каучука, содержание которого доходит до 40%.

Каучук в латексе находится в виде мельчайших частиц шарообразной или грушевидной формы, называемых обычно глобулами Размеры глобул неодинаковы, они имеют диаметр от 0,05 до 3 мкм В 1 грамме 40%-ного латекса содержится около $5 \cdot 10^{13}$ 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.

Глобулы натурального латекса заряжены отрицательно, потенциал заряда в зависимости от концентрации латекса и pH среды колеблется от 40 до 100 мВ. Плотность латекса зависит от его

концентрации (плотность каучуковой фазы 914 кг/м³, дисперсионной среды — серума — 1020 кг/м³).

Латекс, вытекший из дерева, имеет слабощелочную реакцию (pH≈7,2) и остается стабильным в течение непродолжительного времени; затем начинается понижение pH до 6,9—6,6, после чего происходит коагуляция — выделение каучуковой фазы из серума. Коагуляция латекса вызывается кислотами, которые образуются под действием ферментов, постоянно присутствующих в латексе. Для предупреждения самокоагуляции к латексу на плантациях добавляют 0,5% аммиака; только при pH выше 10 латекс остается стабильным в течение длительного времени.

Состав и свойства латекса могут изменяться в зависимости от возраста деревьев, условий произрастания, погоды и многих других факторов. В латексе содержатся (в %):

Вода	52,3—67	Смолы	3,4—1,0
Каучук	37,3—29,5	Протеины (белки)	2,7—0,9
Сахара	4,2—1,2	Зола	0,2—0,4

Стабилизированный аммиаком латекс используют для получения каучука или для изготовления резиновых изделий, пропитки тканей и других целей. Так как в плантационных латексах содержится много воды, то для рентабельности транспортирования их подвергают *концентрированию* различными способами — центрифугированием, выпариванием, отстаиванием, фильтрованием, электродекантацией. Наибольшее промышленное применение имеют два первых способа.

Вследствие различия плотностей каучуковой фазы и серума в соответствии с законом Стокса происходит отстаивание латекса.

Скорость подъема частиц v тем больше, чем больше их радиус (поэтому верхний слой латекса — «сливки» — обогащается глобулами крупного размера):

$$v = \frac{2g(\rho_c - \rho_к) r^2}{9\eta}$$

где v — скорость подъема частиц; g — ускорение свободного падения; $\rho_с$ — плотность серума; $\rho_к$ — плотность частиц каучука; r — эффективный радиус частиц; η — вязкость серума.

Процесс самопроизвольного сливкоотделения происходит очень медленно, но его можно ускорить либо добавкой специальных сливкообразующих агентов, способствующих агломерации глобул каучука, либо применением специальных методов.

При концентрировании латекса центрифугированием латекс обрабатывают в специальных центробежных сепараторах с частотой вращения центрифуги до 18 000 об/мин. Регулируя скорость подачи латекса в сепаратор, обеспечивают его разделение на две фракции — концентрат с общим содержанием сухих веществ около 60% и серум с содержанием сухого вещества 10—15%. В концентрате содержится значительно меньше водорастворимых и адсорбцион-

ных защитных веществ, так как он обогащен глобулами каучука больших размеров, имеющих небольшую удельную поверхность.

Выпаривание латекса с целью его концентрирования осуществляется путем нагревания, причем для ускорения удаления воды применяют вакуум, горячий воздух, перемешивание и другие приемы. Для повышения устойчивости латекса при выпаривании в него дополнительно вводят стабилизирующие добавки (КОН, мыла жирных кислот, аммиак). При выпаривании все водорастворимые и защитные вещества остаются в латексе, и поэтому концентрат будет существенно отличаться по составу от концентрата, полученного центрифугированием:

Содержание, %	Центрифугирование		Выпаривание***
	концентрат*	серум**	
Каучук	60,0	7,5	68,0
Некаучуковые составляющие в расчете на сухое вещество			
ацетоновый экстракт	3,5	11,0	6,0
водный экстракт	1,5	35,0	11,5
связанный азот	0,3	2,5	0,6
зола	0,4	3,0	5,5
КОН	—	—	1,5

* Сухое вещество 62%.
** Сухое вещество 11,5%.
*** Сухое вещество 75%.

ПЛАНТАЦИОННЫЕ КАУЧУКИ

Промышленные плантационные каучуки получают из латекса в основном двумя способами.

1. Коагуляция латекса с последующими промывкой и сушкой полученного каучука. При коагуляции большинство растворимых составных частей латекса попадает в отходы. В настоящее время это основной способ получения плантационного каучука.

2. Испарение воды из латекса. Почти все составные части латекса в этом случае остаются в каучуке. Способ дает возможность получать порошкообразные каучуки.

Кроме того, переработке подвергается и полевой коагулюм — каучук, получившийся самопроизвольной коагуляцией.

В зависимости от способа получения плантационные каучуки носят различные торговые наименования.

Согласно международной классификации НК подразделяют на 8 типов и 35 сортов. Тип НК определяется исходным сырьем и методом получения, сорт — качеством, которое оценивают на основании внешнего осмотра и сопоставления с эталонным образцом.

Важнейшими типами НК, поступающими на отечественные заводы, являются рифленый смокед-шитс (Ribbed Smoked Sheets) и светлый креп (Pale Crepe Rubber).

Смокед-шитс. Для получения смокед-шитса латекс фильтруют через сита для отделения загрязнений и сгустков каучука,

образовавшихся в результате самопроизвольной коагуляции, разбавляют до 15—17%-ной концентрации и смешивают с 1%-ной уксусной кислотой в специальных деревянных емкостях.

Полученный коагулюм обрабатывают на вальцах с одинаковой частотой вращения валков. При этом часть серума, захваченного коагулюмом, отжимается, и каучук снимают с вальцов в виде листов толщиной 6 мм. Эти листы пропускают один раз через другие вальцы, имеющие ребристую поверхность, образующую на листах каучука соответствующий оттиск. Затем листы вымачивают в течение 10—15 ч для удаления водорастворимых частей латекса и следов уксусной кислоты, после чего развешивают в сушилке-коптильне. Такая сушилка обычно помещается в двухэтажном или трехэтажном здании, в верхней части которого развешивают листы каучука, а внизу на очаге сжигают скорлупу кокосовых орехов и сырое дерево, при этом каучук сушится и одновременно коптится. Копчение продолжается от 7 до 10 сут при 40—45 °С. Образующиеся при горении фенолы консервируют каучук; это довольно хорошо предохраняет его от действия микроорганизмов при хранении.

Рифленый смокед-шитс выпускают нескольких сортов. Сорт 1X RSS — каучук высшего качества, он должен быть равномерно прокопчен и не иметь пятен, пузырей и посторонних включений. Кроме того, выпускается 5 сортов каучука (№ 1 RSS — № 5 RSS), которые характеризуются увеличением различных дефектов (следы плесени, ржавчина, пузырьки, частицы коры и т. д.).

Листы каучука прессуют в кипы массой от 101,5 до 113,0 кг, которые оборачивают листами каучука того же или более высокого сорта.

Светлый креп. Каучук светлый креп выпускают в виде толстых и тонких листов четырех сортов каждого. При изготовлении светлого крепа в разбавленный латекс вводят 1%-ный раствор сернистокислого натрия (10 объемов раствора на 100 объемов латекса). Таким образом предотвращается потемнение каучука, так как выделяющаяся при коагуляции латекса сернистая кислота отбеливает продукты окисления. Кроме того, сернистая кислота служит консервирующим средством: в ее присутствии прекращается развитие бактериальных процессов.

Подготовленный латекс (с добавкой 1%-ного раствора Na_2SO_3 или без него) коагулируют 1%-ным раствором уксусной кислоты и тщательно перемешивают. Как только латекс начинает густеть, в резервуар, где происходит коагуляция, вставляют многосекционную решетку (в каждой клетке должно быть примерно одинаковое количество каучука).

Полученные куски коагулюма промывают водой на агрегате, состоящем из трех вальцов. Первые и вторые вальцы имеют фрикцию и валки с рифленой поверхностью (глубина рифления до 3 мм) для лучшего разрыхления и растягивания промываемого каучука; на этих вальцах промывают каучук и отжимают от остатков серума. Третьи вальцы с гладкой поверхностью не имеют фрикции:

с них выходит ровная полоса крепа. Полученные листы развешивают и сушат при 30—35 °С в течение 2—3 недель.

Светлый креп должен быть ровного белого цвета без пятен; пятна желтого и красноватого оттенка свидетельствуют о появлении бактерий. Каучук не должен содержать никаких механических включений, даже в виде мелких желтых точек: такие точки представляют собой остатки коры, не удаленные из латекса вследствие плохого процеживания его перед коагуляцией. Светлый креп выпускают кипами массой от 72,5 до 101,5 кг.

Каучуки традиционных сортов (смокед-шитс, различные крепы) обладают заметной неоднородностью свойств, которая объясняется несовершенством технологии и отсутствием технологического контроля. В настоящее время разработана новая технология производства НК. Каучуки, выпущенные по новой технологии, сортируются по техническим стандартам, а не визуально. Качество таких каучуков оценивается по системе SMR (*стандартный малайзийский каучук*), включающей нормы содержания некаучуковых веществ для НК трех сортов.

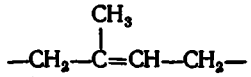
При получении каучуков сортов SMR неразбавленный латекс подкисляют муравьиной кислотой до pH 4,8—5,2. Полученный коагулюм, а также полевой коагулюм измельчают с помощью грануляторов, молотковых мельниц или на вальцах в присутствии небольшого количества касторового масла (0,7%). Полученную крошку промывают в проточной воде, сушат горячим воздухом при температуре 100—110 °С и прессуют в брикеты массой 33,3 кг и размером 570×380 мм или 700×350 мм. Брикеты упаковывают в полиэтиленовую пленку толщиной 0,3 мм с температурой плавления 109 °С, что необходимо учитывать при переработке каучука.

Для этих каучуков контролируют такие показатели, как зольность, содержание азота, летучих веществ и др. Сорт каучука определяется содержанием в нем загрязнений. Например, каучук сорта SMR 5 содержит не более 0,05% посторонних примесей, остающихся на сите с отверстиями диаметром 44 мкм после фильтрования раствора каучука в уайт-спирите. Каучук низшего сорта SMR 50 содержит до 0,5% примесей.

Состав и химическое строение 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.

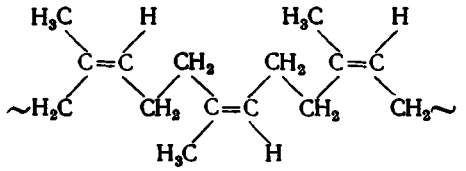
Основные свойства технического каучука определяются наличием в нем высокомолекулярного углеводорода состава $(C_5H_8)_n$.

Углеводород каучука содержит изопентеновые группы



образующиеся при полимеризации изопрена.

Натуральный каучук представляет собой полиизопрен, в молекулах которого звенья соединены в положении 1,4-*цис:*



Каучук из гевеи не полностью является 1,4-*цис*-изомером, но содержит около 2% структуры 3,4. Непредельность каучука — 95—98% от теоретической. 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.

Средняя молекулярная масса НК в латексе равна $1{,}3 \cdot 10^6$ при бимодальном молекулярно-массовом распределении, которое характеризуется слабовыраженными пиками в низкомолекулярной (10^5) и высокомолекулярной (более $2 \cdot 10^6$) областях.

В каучуке содержится некоторое количество нерастворимого микрогеля. Молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение и содержание микрогеля определяют вязкость каучука, которая является одним из важнейших параметров его технологических свойств.

Обычно при хранении, по-видимому, в результате реакций концевых альдегидных групп и содержащихся в каучуке белков происходит структурирование каучука, приводящее к повышению его вязкости. Введение монофункциональных аминов (например, гидроксиламина) на стадии латекса позволяет исключить процесс структурирования и образования дополнительного количества микрогеля и таким образом увеличить стабильность каучука при хранении.

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. Содержание (в %) некаучуковых компонентов в НК разных типов представлено ниже:

	Смокед-шитс	Светлый креп	Каучук, полученный высушиванием
Вещества ацетонового экстракта	1,50—3,50	2,2—3,45	3,6—5,2
Азотсодержащие вещества	2,20—3,50	2,40—3,80	4,2—4,8
Водорастворимые вещества	0,3—0,85	0,20—0,40	5,5—7,2
Зола	0,15—0,85	0,16—0,85	1,5—1,8
Влага	0,2—0,90	0,20—0,90	1,0—2,5

В состав веществ ацетонового экстракта входят: 51% жирных кислот (олеиновая, линолевая и стеариновая), являющихся активаторами вулканизации резиновых смесей, 3% их эфиров, 7% глюкозидов, а также аминокислоты, фосфор-, азотсодержащие и другие органические вещества.

В ацетоновом экстракте содержатся каротин и некоторые вещества основного характера, которые защищают каучук от светового старения, а также соединения $C_{27}H_{42}O_3$ и $C_{20}H_{30}O$ (0,08—0,16%), являющиеся ингибиторами окисления НК.

Азотсодержащие вещества — это в основном белки и продукты их разложения (аминокислоты). Белки ускоряют вулканизацию каучука, защищают его от старения, повышают набухание резин в воде, резко снижая при этом диэлектрические свойства.*

Поскольку прямого способа количественного определения белков нет, о количестве их судят по содержанию азота. Азот в каучуке определяют по методу Къельдаля. Принимают, что все азотсодержащие вещества в каучуке относятся к классу протеинов; полученное содержание азота умножают на коэффициент 6,25, соответствующий содержанию азота в протеинах*.

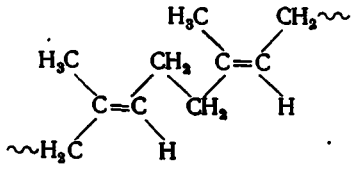
В состав золы, который зависит от способов выделения каучука, входят соединения натрия, калия, кальция, магния, фосфора, а также следы металлов переменной валентности — железа, меди, марганца, являющихся сильными катализаторами процесса окисления каучука.

Содержание некаучуковых компонентов в основных сортах стандартных малайзийских каучуков SMR представлено ниже:

Содержание, %, не более	SMR EQ	SMR5	SMR10	SMR20	SMR50
Загрязнения (размер частиц более 44 мкм)	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50
Зола	0,50	0,60	0,75	1,00	1,50
Азот	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
Летучие вещества	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Медь	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
Марганец	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

Гуттаперча. Родственная натуральному каучуку гуттаперча — твердый, кожеподобный продукт коагуляции млечного сока некоторых гуттоносных деревьев (бересклет, эвкомия). В ее состав входят углеводород (гутта) и различные смолы.

Углеводород гуттаперчи — *1,4-транс*-полиизопрен



* Протеины содержат: 50—55% углерода; 6,5—7,3% водорода; 21—24% кислорода; 15—18% азота; 0—2,4% серы и небольшое количество золы. Молекулярная масса протеинов близка к 3400. При гидролизе протеинов получают аминокислоты.

Содержание *транс*-звеньев 98—100%. Молекулярная масса 36—50 тыс. Полимер имеет высокую степень кристаллизации (36%) и кристаллизуется с большой скоростью. Полупериод кристаллизации при 45 °С составляет 96 мин.

Гуттаперча очень термопластична: при температуре 20 °С это прочный высокоэластичный продукт, который становится хрупким при —30 °С и переходит в вязкотекучее состояние при 50—70 °С вследствие полного исчезновения кристаллической фазы. Она вулканизуется теми же вулканизующими агентами, что и НК, при этом получаются вулканизаты с высокими механическими свойствами. Обладая полной водо- и газонепроницаемостью, а также другими ценными техническими свойствами, гуттаперча особенно отличается высокими диэлектрическими свойствами, что определяет основную область ее применения (самостоятельно или в комбинации с НК): изоляция подводных и подземных кабелей, а также в электро- и радиопромышленности.

Физические свойства. Натуральный каучук в случае длительного хранения при температуре от 10 °С и ниже кристаллизуется. Максимальная скорость его кристаллизации наблюдается при —25 °С. Внешне кристаллизация выражается в том, что листы каучука теряют прозрачность и твердеют. Каучук плавится при температуре 40 °С. Плавление закристаллизованного каучука сопровождается поглощением тепла (17 кДж/кг). Каучук кристаллизуется в условиях комнатной температуры при растяжении образцов более чем на 70%, а его вулканизаты — при растяжении более чем на 200%.

В результате многократно повторяющихся замораживаний изменений физических и химических свойств каучука не отмечается. При температуре 40 °С и атмосферном давлении растворимость кислорода в 1 г смокед-шитса составляет $17{,}8 \cdot 10^{-5}$ г, что составляет приблизительно 13% (об.).

Важнейшие физические свойства НК приведены ниже:

Плотность, кг/м³	913
Температура стеклования, °С	—70÷—72
Термический коэффициент объемного расширения (в интервале 0—85 °С), 1/°С	$656 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность*, Вт/(м·К)	0,14
Теплота сгорания, МДж/кг	45,2
Удельная теплоемкость кДж/(кг·К)	1,88
Показатель преломления**	
светлый креп	1,519—1,525
смокед-шитс	1,519—1,521
углеводород каучука	1,519—1,522
Полупериод кристаллизации нерастянутого каучука при —25 °С, ч	2—4
Диэлектрическая проницаемость (при частоте колебаний 1000 Гц/с)	
каучук различных сортов	2,40—2,70
углеводород каучука	2,37
Тангенс угла диэлектрнческнх потерь	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$

Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	
светлый креп	$5 \cdot 10^{12}$
смокед-шитс	$3 \cdot 10^{12}$
углеводород каучука	$3 \cdot 10^{15}$
Параметр растворимости, $(МДж/м^3)^{1/2}$ . .	16,6

* Теплопроводность резины слагается аддитивно из теплопроводностей ингредиентов, входящих в ее состав.

** Измерены для света с длиной волны 5893 Å (среднее значение для двойной линии натрия).

Звукоизоляционные свойства мягкой резины на основе НК характеризуются скоростью распространения звука в резине, равной 37 м/с при 25 °С; при повышении температуры скорость распространения звука в резине уменьшается.

Каучук растворим в алифатических и ароматических углеводородах, хлороформе, четыреххлористом углероде, сероуглероде. Каучук выпадает из растворов при добавлении к ним спирта или ацетона.

Технологические свойства. Для НК обычных типов, качество которых оценивается в основном визуально, показатели пластоэластических свойств не нормируются и могут значительно колебаться. Помимо реакций структурирования по альдегидным группам на вязкость оказывают влияние также окислительные процессы, приводящие к деструкции или структурированию макромолекул каучука. Средние значения вязкости по Муни при 100 °С колеблются от 95 усл. ед. для смокед-шитса 1-го сорта и SMR 5 до 75 единиц для SMR 50.

Обработка латекса перед выделением каучука солянокислым гидроксиламином, препятствующим структурированию макромолекул по альдегидным группам, приводит к получению каучука (сорт SMR 5CV), имеющего при хранении постоянное значение вязкости по Муни 60±5 усл. ед.

Натуральный каучук, обычно применяемый в резиновом производстве, недостаточно пластичен и, как правило, подвергается предварительной механической пластикации на вальцах (при 40—70 °С) или термоокислительной деструкции в резиносмесителях или специальных червячных пластикаторах (при 100—150 °С). Для сокращения продолжительности пластикации часто применяют специальные ускорители пластикации (некоторые меркаптаны, дисульфиды и др.).

Скорость пластикации НК, а также его стойкость к окислению под действием солнечных лучей и высоких температур в значительной степени определяется составом некаучуковых компонентов, изменяющимся в зависимости от условий выделения каучука.

Для оценки стойкости каучука к этим факторам предлагается показатель — *индекс сохранения пластичности* PRI. Этот показатель определяется как процентное отношение пластичности образца каучука после 30 мин нагревания при 140 °С к исходной пластичности. Определение пластичности проводят на быстродейст-

вующем пластометре Уоллеса. Пластичность НК, определенная по Уоллесу (P_0), связана с вязкостью по Муни определенным корреляционным выражением:

$$\text{Вязкость по Муни} = 5{,}06 + 2{,}25\ P_0 - 0{,}001\ P_0^2$$

Индекс PRI является чувствительным показателем, характеризующим качество НК. Для смокед-шитса 1-го сорта PRI равен 80—90, для SMR 5 — не менее 60, для SMR 50 — не менее 30. Чем выше значение PRI, тем меньше скорость пластикации НК и тем выше сопротивление вулканизатов из этого каучука старению и утомлению.

Натуральный каучук хорошо смешивается с ингредиентами в резиносмесителях или на вальцах. Резиновые смеси на его основе характеризуются высокой клейкостью, хорошими калаидруемостью и шприцуемостью, высокой когезионной прочностью.

Вулканизация. Основным вулканизующим агентом для НК является сера (до 3 масс. ч.). В качестве ускорителей серной вулканизации используются главным образом тиазолы, сульфенамиды, тиурамы.

Качество каучука оценивают по свойствам вулканизатов стандартной резиновой смеси с меркаптобензтиазолом. Рецепт стандартной резиновой смеси приведен ниже:

	Содержание, масс. ч.
Натуральный каучук	100,0
Сера	3,0
Меркаптобензтиазол	0,7
Оксид цинка	5,0
Стеарин технический	0,5

Резина, изготовленная по этому рецепту, не является оптимальной по комплексу физико-механических показателей, но чувствительна к изменению состава каучука.

Смесь приготовляют на лабораторных вальцах (диаметр валков 160 мм, длина 320 мм), нагретых до 70—80 °С, загрузка 800 г, продолжительность смешения 18 мин. Последовательность введения ингредиентов смеси следующая (мин):

Каучук	0	Оксид цинка и меркаптобензтиазол	12
Стеарин	8	Сера	15

На 17-й мин уменьшают зазор между валками до 1 мм (пропуск смеси «на тонкую»). Вулканизацию смеси проводят при 143 °С.

Показатели физико-механических свойств вулканизованной смеси (вулканизата) должны быть следующими:

Прочность при растяжении, МПа, не менее	23
Относительное удлинение, %, не менее	700
Пределы оптимума вулканизации, мин	20—30

Свойства и области применения вулканизатов. Склонность НК к кристаллизации обусловливает высокую прочность при растяжении как ненаполненных резин из НК, так и резин на его основе, содержащих неактивные наполнители. При введении активных наполнителей значительно повышаются напряжения при удлинениях, твердость и сопротивление истиранию резины. Резины характеризуются хорошей эластичностью, морозостойкостью, высокими динамическими свойствами, износостойкостью, но обладают малой стойкостью к воздействию агрессивных сред, сильно набухают в углеводородах и вследствие высокой непредельности быстро подвергаются старению.

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 осиове НК изготовляют клеи, эбониты, губчатые изделия. Важные области применения НК — резиновые изделия санитарии, медицинского, пищевого, бытового и спортивного назначения.

Литература

Справочник резинщика. М., «Химия», 1971. 608 с.

Вишняков И. И. «Шинная промышленность». Экспресс-информация. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974, № 6, с. 8—39.

Девирц Э. Я. Новое в области натурального каучука. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 52 с.

Нобль Р. Дж. Латекс в технике. Л., Госхимиздат, 1962. 896 с.

Глава 5

СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

ИЗОПРЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

Высокие механические и эластические свойства НК послужили основанием для разработки способов синтеза изопрена и создания синтетических изопреновых каучуков.

Применение новых комплексных катализаторов стереоспецифической полимеризации в растворителях позволило получить синтетические стереорегулярные изопреновые каучуки, приближающиеся по структуре и свойствам к НК.

Применение литиевых катализаторов дает возможность получать каучуки типа СКИЛ со средним содержанием *цис*-1,4-звеньев, а использование комплексных катализаторов на основе производных титана и алюминия — каучуки типа СКИ-3 с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев.

Структура и химический состав изопреновых каучуков представлены ниже:

	СКИЛ	СКИ-3
Содержание звеньев, %		
цис-1,4	65—94	92—99
транс-1,4	0—25	0—4
1,2	0—3	0—2
3,4	5—7	1—3
Непредельность, %	95—98	94—98
Средневязкостная масса, тыс.	800—3000	350—1300
Содержание, %		
золы, не более	0,1	0,7
летучих веществ, не более	0,5	0,7
железа, не более	0,002	0,006
меди, не более	0,0003	0,0003
титана, не более	—	0,08
стабилизатора	0,5—1,0	0,6—1,3

Синтетические изопреновые каучуки отличаются от НК менее регулярной структурой полимера, меньшим содержанием некаучуковых компонентов, а также отсутствием функциональных групп в молекулярных цепях полимера. Синтетические изопреновые каучуки имеют узкое молекулярно-массовое распределение ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx \approx 1{,}2$). Каучук СКИ-3 содержит до 30% гель-фракции.

Для защиты каучуков от старения при хранении и переработке их заправляют противостарителями (стабилизаторами): неокраши-

вающими (например, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) или окрашивающими (фенил-β-нафтиламин и дифенил-*п*-фенилендиамин). Марка каучука, заправленного неокрашивающим противостарителем, обозначается СКИ-3С.

Физические свойства. Физические свойства СКИ подобны свойствам НК. Изопреновые каучуки кристаллизуются при —25 °С, но по сравнению с НК характеризуются меньшей скоростью (полупериод кристаллизации нерастянутого СКИЛ при —25 °С составляет более 300 ч, СКИ-3 — более 20 ч, НК — 2,3 ч) и меньшей степенью кристаллизации (максимальное содержание кристаллической фазы в СКИЛ — 25%, в СКИ-3 — 30%, в НК — 30—35%. Это объясняется главным образом меньшей регулярностью молекулярных цепей.

Резины на основе СКИ меньше кристаллизуются при растяжении. Наименьшее относительное удлинение, при котором наблюдается образование кристаллической фазы при 20 °С, составляет для резин на основе СКИЛ 600—800%, на основе СКИ-3 — 300—400%, на основе НК — 200%.

Параметр растворимости синтетических изопреновых каучуков $\delta_р$ равен 16,8 $(МДж/м^3)^{1/2}$. СКИ растворяются в тех же растворителях, что и НК.

Технологические свойства. Каучуки типа СКИ-3 выпускают с заданной вязкостью (вязкость по Муни СКИ-3 I группы составляет 71—85 усл. ед., СКИ-3 II группы — 50—60 усл. ед.). При переработке в отличие от НК они не нуждаются в предварительной пластикации, и пластоэластические свойства подобны свойствам пластикатов НК; однако вследствие большой склонности СКИ к деструкции при переработке необходимо строго соблюдать температурные режимы смешения, разогрева и формования.

Основным недостатком СКИ, связанным с особенностями молекулярной структуры и ММР, является пониженная когезионная прочность резиновых смесей на их основе. Так, прочность при растяжении резиновой смеси на основе НК составляет 1,5—2,0 МПа, на основе СКИ-3 — только 0,2—0,4 МПа, для смесей на основе СКИЛ эта величина еще меньше. Поэтому при сборке неформовых, клееных и других изделий (например, на основе СКИ-3) возникают затруднения, связанные с повышенной липкостью смесей и полуфабрикатов, недостаточной каркасностью, текучестью при транспортировке и хранении. Каучуки, полученные с применением литиевых катализаторов, вследствие их повышенного эластического восстановления и низкой когезионной прочности перерабатываются с большим трудом.

Синтетические изопреновые каучуки хорошо совмещаются со всеми диеновыми каучуками.

При составлении рецептуры резиновых смесей на основе СКИ-3 и СКИЛ используют пластификаторы, наполнители и противостарители тех же типов, что и в рецептуре смесей на основе НК. Для повышения когезионной прочности резиновых смесей на основе

СКИ-3 в них вводят полиэтилен высокой плотности и термоэластопласты, а также применяют специальные структурирующие добавки, например комплексы резорцина и уротропина. При использовании около 0,1—0,5% *п*-нитрозодифениламина (ПНДФА), малеинового ангидрида и других модификаторов на заключительных стадиях производства удается получить синтетический изопреновый каучук с улучшенными техиологическими свойствами. Например, когезионная прочность смесей на основе СКИ-3 с 0,1% ПНДФА составляет не менее 0,6 МПа.

Вулканизация. Вследствие высокой непредельности вулканизацию СКИ-3 можно осуществлять с применением вулканизующих систем, содержащих серу и органические ускорители вулканизации, а также бессерными системами: тиурамом, органическими перекисями, фенолформальдегидными смолами, производными малеимида и другими веществами. В промышленности применяются главным образом серные вулканизующие системы.

В рецептуру резиновой смеси, особенно на основе каучуков типа СКИЛ, рекомендуется включать 1,5—2,5 масс. ч. серы и 0,7—1,2 масс. ч. ускорителей вулканизации. Качество изопреновых каучуков оценивают по свойствам вулканизатов стандартной резиновой смеси с малым содержанием серы:

	Содержание, масс. ч.		Содержание, масс. ч.
Каучук	100	Дифенилгуанидин	3,0
Сера	1,0	Оксид цинка	5,0
Дибензтиазолилдисульфид	0,6	Стеариновая кислота	2,0

Смесь приготовляют на лабораторных вальцах при температуре 70—80 °С, продолжительиость смешения 10 мин.

Вулканизаты на основе СКИ-3 должны иметь следующие характеристики:

Прочность при растяжении, МПа, не менее	
при 22 °С	28
при 100 °С	18
Относительное удлинение, %, не менее	700

Обычно температура вулканизации серных смесей на основе СКИ-3 равна 133—151 °С. Для них характерно наличие оптимума вулканизации по сопротивлению разрыву и небольшое плато вулканизации (более узкое, чем для смесей на осиове НК).

Свойства вулканизатов. Свойства вулкаиизатов на основе СКИ близки к свойствам аналогичных вулканизатов на основе НК, уступая, одиако, по сопротивлению раздиру, прочиости при повышенных температурах и напряжениях при определенных удлинениях (табл. II.1).

По сопротивлению термоокислительиому стареиию ненаполненные вулканизаты из НК превосходят аналогичные вулканизаты на основе СКИ. Наполнение техническим углеродом вызывает снижение термоокислительной стойкостн резин на осиове НК в отличие от резин на основе СКИ.

Таблица II.1. **Свойства вулканизатов* изопреновых каучуков**

Показатели	Ненаполненные вулканизаты на основе			Наполненные** вулканизаты на основе		
	СКИЛ	СКИ-3	НК	СКИЛ	СКИ-3	НК
Оптнмальная продолжительность вулканизации при 133 °С, мин	7—15	10—30	10—30	10—20	10—20	10—20
Прочность при растяженин, МПа						
при 20 °С	18—33	26—35	28—36	23—31	25—35	30—35
при 100 °С	6—19	16—30	20—30	12—17	15—25	17—25
Напряжение при удлннении 500%, МПа	1,0—3,5	1,5—5,0	2,5—5,5	9,0—14,0	10,0—21,0	16,0—23,0
Отиосительное удлинение, %						
при 20 °С	800—1200	700—1000	700—900	700—850	650—800	600—750
при 100 °С	700—1200	850—1100	850—1100	750—1000	750—950	700—850
Остаточное удлннение, %	7—16	5—16	8—16	35—50	30—45	30—45
Сопротивленне раздиру, кН/м	20—45	30—55	35—55	90—100	110—160	130—170
Твердость по ТМ-2, усл. ед.	25—35	30—40	35—40	60—65	65—70	65—75
Эластнчность по отскоку, %						
прн 20 °С	64—74	65—75	65—75	35—48	37—51	34—52
прн 100 °С	72—81	72—82	72—82	42—50	42—60	42—60
Истираемость на приборе МИ-2, $м^3$/ТДж ($мм^3$/кДж)	—	—	—	93	71	69

* Состав смесей (масс. ч.): каучук — 100; сера — 1; дибензтиазолилдисульфид — 0,6; ДФГ — 3; оксид цинка — 5; стеариновая кислота — 1; неозон Д — 0,6; ДФФДА — 0,5.

** Смеси содержат 50 масс. ч. технического углерода ДГ-100.

Благодаря отсутствию азотсодержащих веществ и малой зольности СКИ характеризуются хорошей водостойкостью и высокими диэлектрическими показателями.

Синтетические изопреновые каучуки с успехом заменяют натуральный каучук при производстве большого ассортимента резиновых изделий различного назначения.

БУТАДИЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

Полимеры бутадиена (дивинила), полученные с использованием натрия в качестве инициатора процесса полимеризации, были первыми в мире синтетическими каучуками, производившимися в промышленном масштабе. Совершенствование процессов синтеза бутадиеновых каучуков привело к созданию новых типов полимеров с улучшенным комплексом свойств.

В зависимости от способа полимеризации получают бутадиеновые полимеры с различной микроструктурой.

В настоящее время в СССР производят стереорегулярные бутадиеновые каучуки СКД, получаемые в растворе с применением комплексных катализаторов; каучуки СКДЛ, получаемые в растворе с применением литиевых катализаторов, и нерегулярные каучуки СКБ, получаемые периодическим способом полимеризацией в массе с применением натрия в качестве катализатора (натрий-бутадиеновые).

В зависимости от состава каталитического комплекса СКД могут существенно различаться по структуре и свойствам. СКД-1, полученный в присутствии «титановой» каталитической системы (TiI_4+AlR_3), содержит 87—95% *цис*-1,4-звеньев. СКД-2, полученный на «кобальтовой» каталитической системе ($CoCl_2+AlR_2Cl$), содержит 93—98% *цис*-1,4-звеньев. Разработаны каталитические системы с использованием литийалкилов, позволяющие регулировать содержание структуры-1,2 в цепи полимера. Таким образом, полимеризацией в растворе получают разветвленный бутадиеновый каучук СКБСР, содержащий около 65% 1,2-звеньев.

Характеристика некоторых марок бутадиеновых каучуков представлена ниже:

	СКД-1	СКД-2	СКДЛ	СКБ
Содержание звеньев, %				
цис-1,4	87—95	93—98	35—40	10—15
транс-1,4	1—7	2—4	45—55	15—25
1,2	3—6	2—4	10—15	65—70
Непредельность, %	95—98	95—98	98	85
Среднечисловая молекулярная масса, тыс.	70—280	70—230	80—270	85—200
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	1,3—4,2	3—5	1,1—2,7	15—20
Содержание, %				
золы, не более	0,4	0,4	0,1	2,5—4,5
летучих, не более	0,5	0,5	0,5	0,5
железа, не более	0,007	0,007	0,002	—
меди, не более	0,0002	0,0002	0,0001	—
щелочи	—	—	—	0,15—1,2
стабилизатора	1,0—1,5	1,0—1,5	0,3—0,6	0,5—1,0

Разветвленность молекулярных цепей в СКД и СКДЛ практически отсутствует.

В процессе полимеризации можно регулировать молекулярную массу полимера в широких пределах. На заключительных стадиях производства в полимер вводят противостаритель: фенил-β-нафтиламин или неокрашивающий противостаритель фенольного типа. Выпускают СКБ специальных марок для резин, применяемых в пищевой и медицинской промышлениости. Они заправлены вазелиновым маслом.

Физические свойства. Плотность бутадиеновых каучуков 900—920 кг/м^3. Температура стеклования зависит от микроструктуры и находится в пределах для СКД от —95 до —110 °С, для СКДЛ от —90 до —105 °С и для СКБ от —48 до —54 °С.

Бутадиеновые каучуки, содержащие свыше 80% структуры *цис*-1,4, способны кристаллизоваться при низких температурах. Температура максимальной скорости кристаллизации СКД —55÷—60 °С, при этом максимальная степень кристаллизации достигает 60%. В зависимости от регулярности структуры температура плавления кристаллической фазы колеблется от —3 до —30 °С. При обычной температуре каучук аморфен, а резины на его основе не кристаллизуются при деформации и поэтому имеют невысокую прочность при комнатной и повышенной температурах. В процессе кристаллизации резины на основе СКД затвердевают. Резины на основе СКДЛ обладают повышенной морозостойкостью, снижающейся по мере кристаллизации каучука.

Вследствие малого содержаиия посторонних примесей резины на основе бутадиеновых каучуков отличаются высокими диэлектрическими свойствами, их удельное объемное сопротивление 10^{12}—10^{13} Ом·м. Малое содержание в смеси некаучуковых компонентов определяет незначительное набухание в воде. Выпускают СКБ специальных марок, содержащие не более 0,2% щелочи, для резин с повышенными диэлектрическими свойствами. Параметр растворимости каучука δ_p 16,6 (МДж/м^3)$^{1/2}$. Каучук хорошо растворяется в тех же растворителях, что и натуральный каучук.

Технологические свойства. Все бутадиеновые каучуки выпускаются с определенной пластичностью (от 0,20 до 0,66) с интервалом 0,05 ед. Соответственно марки этих каучуков записывают следующим образом: СКБ-20, СКБ-45, СКБ-60 и т. д. Цифры обозначают увеличенное в 100 раз значение пластичности. При переработке СКБ очень мало деструктируются и хорошо смешиваются с ингредиентами, резиновые смеси на их основе легко формуются.

В зависимости от значения вязкости по Муни при 100 °С выпускаемые каучуки СКД относят к одной из трех групп:

Группа	I	II	III
Вязкость по Муни, усл. ед. . .	30—50	40—50	51—60

Незначительная разветвленность молекулярных цепей и небольшое изменение вязкости полимеров с температурой (малая термопластичность) определяют высокую хладотекучесть СКД при его хранении и транспортировании. Узкое молекулярно-массовое распределение, малая когезионная прочность и низкая адгезия каучука к металлу определяют его плохие технологические свойства. При обработке на вальцах при температуре выше 40 °С каучук плохо обволакивает поверхность валков и может рассыпаться в крошку.

Для характеристики способности СКД к переработке определяют его вальцуемость, т. е. величину критического зазора между валками лабораторных вальцов в миллиметрах, при котором стандартная резиновая смесь при температуре 80 °С начинает отставать от валков и самопроизвольно с них сходить. Чем больше величина критического зазора, тем лучше вальцуемость. Вальцуемость уменьшается с увеличением M и улучшается с расширением ММР.

Для СКД II группы вальцуемость составляет менее 0,5 мм, а для СКД I группы с более широкими ММР — от 0,51 до 2,0 мм. Для улучшения технологических свойств на заключительных стадиях производства СКД в него можно вводить до 50 масс. ч. высокоароматических углеводородных масел. Введение масел существенно понижает вязкость каучука (примерно на 1 усл. ед. по Муни при введении 1 масс. ч. масла ПН-6), и для поддержания вязкости на должном уровне исходный полимер должен иметь большую M (или вязкость по Муни, примерно равную 60—110).

Маслонаполненные бутадиеновые каучуки (например, СКД-М-25, где число показывает содержание масла в полимере в процентах), обладают улучшенными технологическими свойствами и находят все большее применение в промышленности. Отсутствие низкомолекулярных фракций придает СКД высокую способность к наполнению маслом и техническим углеродом.

Из-за плохих технологических свойств стереорегулярные бутадиеновые каучуки обычно применяют в смеси с НК, СКИ или бутадиен-стирольными (БСК) каучуками. Максимальное количество СКД II группы, применяемого в смеси с другими каучуками, составляет 30—40 масс. ч., а СКД I группы — 40—50 масс. ч.

Вулканизация. По скорости вулканизации бутадиеновые каучуки лишь немного уступают НК и СКИ. Они вулканизуются в присутствии серы и обычно применяемых ускорителей вулканизации. Наиболее эффективны в смесях с бутадиеновыми каучуками сульфенамидные ускорители.

Так как вулканизаты бутадиеновых каучуков не способны кристиллизоваться при деформации, то без усиливающих наполнителей они имеют низкие показатели механических свойств. Поэтому в рецептурах стандартных смесей содержится в качестве усиливающего наполнителя технический углерод. Ниже приведены рецептуры стандартных смесей на основе бутадиеновых каучуков:

	Содержание, масс. ч.	
СКД	100	—
СКБ	—	100
Сера	2,0	1,5
N-Циклогексилбензтиазолил-сульфенамид (сульфенамид Ц)	0,7	—
Меркаптобензтиазол	—	1,8
Оксид цинка	5,0	5,0
Стеариновая кислота	2,0	2,5
Рубракс	5,0	6,0
Технический углерод марки ПМ-75	50,0	—
Техинческий углерод марки ДГ-100	—	60,0

Смеси готовят на лабораторных вальцах прн температуре 30—40 °С в течение 23 мин для СКБ и 30 мин для СКД. Вулканизуют приготовленные смеси при температуре 143 °С в течеиие 40—60 мин. Вулканизаты на основе СКД II группы и СКБ должны иметь следующие характеристики:

	СКД (II группа)	СКБ-25	СКБ-60
Прочность прн растяженин, МПа, не менее	19,0	14,5	12,5
Напряжение при удлинении 300%, МПа, не менее	7,0	—	—
Отиоснтельиое удлинение, %, не менее	470	500	650
Остаточное удлинение, %, не более	—	50	70
Эластичность по отскоку, %, не менее	49	30—35	

При отсутствии в рецептуре технического углерода (в неиаполненных смесях) получаются вулканизаты с пределом прочности при растяжении ие выше 3,0 МПа.

Свойства вулканизатов. Резины на основе СКБ отличаются невысокими прочностными свойствами и уступают по этому показателю резинам на осиове других синтетических каучуков.

Вследствие малого содержания двойных связей в основной цепи макромолекул полимера резины на осиове СКБ характеризуются высоким сопротивлением тепловому старению и применяются благодаря этому свойству для производства ряда специальных технических изделий, утратив свое значение как каучуки общего назначения. Аналогичными свойствами обладают разветвленные каучуки растворной полимеризации СКБСР. Большое значение имеют также натрий-бутадиеновые каучуки для производства изделий, применяемых в пищевой и медицинской промышленности.

Резины на основе стереорегулярных бутадиеновых каучуков СКД и СКДЛ отличаются рядом ценных свойств и прежде всего высокой эластичностью, морозостойкостью и износостойкостью. В зависимости от условий испытания резины на основе СКД превосходят по износостойкости резины на основе НК, СКИ-3 и БСК в 1,5—2 раза. Следует, однако, учитывать, что для резин на основе СКД характерен низкий коэффициент трення. Совмещение СКД

с другими каучуками приводит к получению резин с высокой динамической выносливостью и износостойкостью. Такие резины находят широкое применение в шинной промышленности, а также для производства конвейерных лент, клиновых ремней, изоляции кабелей и ряда других изделий технического назначения. Небольшие добавки СКД применяются в резинах на основе полярных каучуков для придания им морозостойкости.

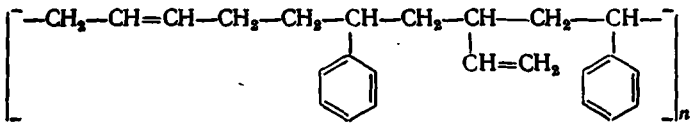
БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЕ КАУЧУКИ

Наиболее распространенными каучуками общего назначения являются бутадиен-стирольные (бутадиен-α-метилстирольные) каучуки (БСК), выпускаемые в широком ассортименте и большом объеме, что объясняется относительной доступностью исходных мономеров (бутадиена и стирола), высокой однородностью свойств и хорошим качеством получаемого полимера, а также освоенной технологией производства.

Основная масса БСК получается эмульсионной сополимеризацией бутадиена и стирола (или α-метилстирола).

В зависимости от условий полимеризации и состава применяемых компонентов выпускают бутадиен-стирольные каучуки, различающиеся по составу и свойствам.

Распределение звеньев бутадиена и стирола (α-метилстирола) в макромолекуле полимера — нерегулярное, статистическое:



Каучуки выпускают с содержанием связанного стирола (или α-метилстирола) 10, 30 или 50%.

Эмульсионную полимеризацию проводят при высокой (50 °С — «горячая» полимеризация) и при пониженной (5 °С — «холодная» полимеризация) температуре.

Снижение температуры полимеризации приводит к уменьшению содержания в каучуке низкомолекулярных фракций, уменьшению степени разветвленности и увеличению регулярности структуры полимера, что, в целом, приводит к улучшению качества полимера. Структура полимеров, полученных при различной температуре, представлена ниже:

Содержание, %	Температура полимеризации	
	50 °С	5 °С
цис-1,4	14,0—18,3	7,0—12,3
транс-1,4	62,0—65,3	71,8—72,0
1,2	16,3—23,0	15,8—21,0

Можно получить полимер заданной средней молекулярной массы, которую регулируют в процессе полимеризации введением ре-

гуляторов, осуществляющих передачу цепи. С увеличением содержания регуляторов молекулярная масса полимера понижается.

В качестве эмульгаторов, необходимых для получения устойчивых эмульсий мономеров, а также готовых продуктов полимеризации — латексов, применяют натриевые или калиевые мыла синтетических жирных кислот (парафинаты), диспропорционированной или гидрированной канифоли, а также соли сульфокислот или алкилсульфонатов.

При выделении каучука коагуляцией латекса растворами хлорида натрия и серной кислоты часть эмульгаторов в виде свободных жирных или смоляных кислот остается в каучуке. В латекс вводят противостарители, которые при коагуляции также переходят в каучук.

В СССР эмульсионные бутадиен-стирольные каучуки обозначаются СКС, а бутадиен-метилстирольные — СКМС. Цифры в обозначении марки каучука отражают содержание стирола или α-метилстирола (в масс. ч.) в 100 масс. ч. полимера. Буква А указывает на низкотемпературную полимеризацию. Буква Р обозначает, что полимеризация проводилась в присутствии регуляторов полимеризации. Буквы П, К и С указывают на применявшиеся в процессе полимеризации эмульгаторы — соответственно парафинаты, соли диспропорционированной или гидрированной канифоли и алкилсульфонаты. Буква Н указывает на то, что полимер заправлен неокрашивающим противостарителем.

Например, каучук СКС-30АРКПН содержит около 30 масс. ч. связанного стирола, получен холодной полимеризацией в присутствии смеси эмульгаторов — мыл жирных кислот и канифоли — и заправлен нетемнеющим противостарителем.

Буква Д в марке каучука обозначает, что он предназначен для производства изделий с повышенными диэлектрическими свойствами и содержит очень незначительное количество водорастворимых компонентов за счет коагуляции латекса в присутствии солей алюминия.

В настоящее время получены бутадиен-стирольные каучуки методом растворной полимеризации в присутствии литийорганических соединений. При добавках полярных соединений в цепи наблюдается статистическое распределение звеньев бутадиена и стирола. Структура таких сополимеров будет существенно отличаться от структуры эмульсионных каучуков. Уменьшается число звеньев бутадиена, присоединенных в положении 1,2 (до 10%) и *транс*-1,4, но увеличивается содержание звеньев со структурой *цис*-1,4 (до 40%). В СССР растворные бутадиен-стирольные каучуки обозначают ДССК и цифрами указывают содержание присоединенного стирола.

В зависимости от условий полимеризации бутадиен-стирольные каучуки будут отличаться по химическому составу (табл. II.2).

Содержание полимера в эмульсионных каучуках составляет около 92—95%, а в растворных — около 98%.

Таблица II.2. Химический состав некоторых бутадиен-стирольных (α-метилстирольных) каучуков

Содержание, %	ДССК-25	СК (М) С-30АРК	СКС-30АРПД	СКМС-30РП	СКС-30С	СКМС-10К	СКМС-50П
Свободные органические кислоты	0	5,0—6,5	3,5—5,0	2,0—4,0	0,4—1,0	4,0—5,0	2,5—4,5
Связаиные органические кислоты, не более	0	0,2	0,25	0,5	—	0,4	0,4
Противостаритель (фенил-β-нафтиламии)	До 2	1,0—1,4	1,0—1,6	1,3—2,0	2,3—3,0	2,3—3,0	2,3—3,0
Зола, не более	0,2	0,6	0,8 (в том числе не более 0,08% водорастворимой)	0,5	0,5	0,5	—
Металлы, не более							
медь	0,0003	0,0002	0,0004	—	—	—	—
железо	0,006	0,007	0,01	0,02	0,01—0,02	0,01—0,02	0,01—0,02

В зависимости от условий получения средняя M эмульсионных каучуков колеблется от 200 до 400 тыс. при широком ММР и достаточно большой разветвленности цепей. Растворные каучукн имеют очень узкое ММР.

Физические свойства. Все бутадиен-стирольные каучуки эмульсионной полимеризации, а также статистические каучуки растворной полнмеризацин являются полностью аморфными полимерами. Свойства полимеров различаются в завнсимости от содержания в полимере связанного стнрола. Ниже представлены фнзические свойства некоторых бутадиен-стирольных каучуков:

	СКС-10	СКС-30	СКС-50
Плотность, кг/м³	900—910	920—930	980—990
Показатель преломления, n_D^{25}	1,5320	1,5350	1,5520
Температура стеклования, °С	—70÷—74	—52÷—56	—13÷—14
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	$1{,}92 \cdot 10^3$	$1{,}88 \cdot 10^3$	$1{,}82 \cdot 10^3$
Днэлектрнческая проницаемость	3,0	2,9	2,76
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$6 \cdot 10^{12}$	$7 \cdot 10^{12}$	$9 \cdot 10^{12}$
Параметр растворимости, $(МДж/м^3)^{1/2}$	17	17,4	17,5

С повышением содержания в полимере присоединенного стирола увеличнвается плотность, температура стеклования и диэлектрические характернстнкн.

Растворимость кислорода в СКС-30АРК при 40 °С и атмосферном давлении составляет $12{,}5 \cdot 10^{-5}$ г в 1 г каучука илн 7,5% (об.). Бутадиен-стирольиые каучуки растворяются в тех же растворителях, что и нзопреновые.

Технологические свойства. Бутадиен-стирольные каучуки, полученные эмульсионной полнмернзацней прн малом содержании регулятора (нерегулированные), характернзуются высокими жесткостью (жесткость по Дефо 20—35 Н), вязкостью по Муни (выше 100 усл. ед.) и эластическим восстановлением (эластическое восстановление по Дефо 4—5 мм). Такие каучуки с трудом поддаются обработке. Для снижения вязкости и улучшения обрабатываемостн они подвергаются термоокислнтельной деструкции в воздушной среде при 130—140 °С под давлением 0,3—0,33 МПа в течение 35—40 мнн. При этом их жесткость падает до 3—4,5 Н.

В настоящее время основную массу СК(М)С составляют регулированные каучукн, которые в зависимости от требований можно получать с различной жесткостью и вязкостью. Обычно их вязкость по Муни составляет 30—60 усл. ед., а жесткость до Дефо равна 4—8 Н, прнчем по вязкостн илн жесткости они подразделяются иа группы. Например, каучук СКС-30АРК I группы имеет вязкость по Муни 44—52, а каучук II группы — 50—58. У регулированных каучуков несколько пониженное по сравнению с нерегулированными эластическое восстановление (2,2—3,5 мм) за счет меньшей разветвленности молекулярных цепей.

В основном регулнрованные СК(М)С хорошо обрабатываются на обычиом оборудовании, применяемом прн производстве резиновых нзделнй. Их особенностью по сравнению с нзопреновыми каучуками является повышенное теплообразование и больший расход энергии прн смешенин, что объясняется межмолекулярным взаимодействием молекулярных цепей. Повышенное эластическое восстановление смесей определяет относительно бо́льшую усадку заготовок прн формованин. Полученные заготовки вследствие высокой термопластичностн каучука хорошо сохраняют форму (смеси имеют хорошую «каркасность»).

Резиновые смеси на основе СК(М)С характеризуются невысокой клейкостью, что затрудняет изготовленне сложных изделий из отдельных деталей.

Бутадиен-стирольные каучуки растворной полимеризации (ДССК) нз-за узкого ММР обладают худшими технологическими свойствами по сравнеиию с эмульсиоиными. Они имеют малую когезионную прочность, недостаточную клейкость, узкий температурный интервал каландрования н шприцевания.

Недостатки технологических свойств ДССК (повышенное теплообразование при смешенни, невысокая клейкость смесей) в значительной степени устраняются путем правильного выбора рецепту-

ры — добавлением НК илн СКИ, пластификаторов, повышающих клейкость, и другимн способами.

Вследствие большего содержания полнмера и меньшего содержания низкомолекулярных фракций в ДССК можно вводить бо́льшне колнчества наполнителей и пластификаторов по сравнению с эмульсионными с сохранением высоких показателей физико-механическнх свойств резнн. Это дает возможность снизить стоимость резиновых смесей.

Маслонаполненные каучуки. Резины, полученные на основе высокомолекулярных каучуков, превосходят резнны на основе низкомолекулярных каучуков по динамической выносливости и износостойкости, характеризуются меньшим теплообразованием. Однако они обладают высокой жесткостью (и вязкостью) и трудно обрабатываются. Для поннження вязкости высокомолекулярного каучука в него на стадии латекса до или в процессе коагуляцин вводятся нефтяные масла. Наилучшим комплексом свойств обладают каучуки, наполненные высокоароматизнрованнымн маслами типа ПН-6.

В СССР выпускают каучуки марок СК(М)С-30АРКМ-15 и СК(М)С-30АРКМ-27, содержащие соответственно 15 и 27% масла. Молекулярная масса (жесткость) исходных полимеров должна быть тем больше, чем выше содержание масла в товарном каучуке. Соотношение этих показателей для товарных каучуков с жесткостью по Дефо 6—8 Н показано ниже:

Содержание масла на 100 масс. ч. каучука, масс. ч.	0	20—25	37,5
Среднемассовая молекулярная масса исходного полимера	$2{,}13 \cdot 10^5$	$2{,}76 \cdot 10^5$	$3{,}31 \cdot 10^5$
Жесткость по Дефо исходного полимера, Н	6—8	9—10	20

Замена части полимера более дешевым маслом при улучшении технологических свойств каучуков н сохранении на высоком уровне технических свойств резин на их основе дает значнтельный экономический эффект. Намечается тенденция к дальнейшему увеличению содержания масла в каучуке.

Каучуки, наполненные на стадии латекса техническим углеродом или другими наполнителями. Смешение каучука на стадин латекса с технмческим углеродом н последующая совместная коагуляция позволяют существенно улучшить распределение наполнителя в каучуке без больших энергетическнх затрат, что приводит к снижению расхода электроэнергии при прнготовленин резиновых смесей (в среднем на 30%) и повышению культуры производства. Отсутствне деструкции полимера, которая нмеет место при обычном методе смешения, и улучшение диспергирования приводят к повышению физико-механнческих свойств резин, особенно изно-

состойкостн (на 10—20%). Технический углерод может быть введен в латекс в виде 5—6%-ной водной суспензии, прнготовленной без диспергирующих агентов (диспергнрованне в воде перегретым паром), нлн в виде 10—20%-ной водной дисперсии, приготовленной с диспергирующими агентами (натриевымн солямн канифоли, щелочного сульфатного лигнина, алкилсульфонатов и др.). Наибольший эффект дает смешение без прнменения диспергирующих агентов.

Высокнй эффект дает совместное введение в каучук на стадии латекса масла н технического углерода. Кроме технического углерода бутадиен-стирольные каучуки могут быть наполнены на стадии латекса щелочным сульфатным лигнином, тонкодисперсным оксидом алюминия и некоторыми другими наполнителями.

Вулканизация. Благодаря непредельности бутадиен-стирольных каучуков резины на их основе хорошо вулканнзуются серой в присутствии органическнх ускорителей. Наиболее эффективными являются сульфенамидные ускорнтели. Меньшее содержание двойных связей по сравнению с нх содержанием в изопреновом и бутадиеновом каучуках, а также относительно высокое содержание органических кислот в эмульсионных бутадиен-стнрольных каучуках обусловливают нх более замедленную вулканизуемость и меньшую склонность в подвулканизацин. Для обеспечения нормальной скорости вулканизации необходимо увеличнвать содержание ускорнтелей.

Вследствие отсутствия в составе ДССК органнческих кислот они вулканизуются с большей скоростью. Возможна вулканнзация бутадиен-стирольных каучуков фенолформальдегиднымн смолами, органическими перекисямн и некоторыми другими вулканизующнми агентами. Так как бутадиен-стирольные каучукн не кристаллизуются при деформации, для получення вулканнзатов с высокими механическими свойствамн необходнмо вводить в каучук усиливающие наполнители.

Рецептуры стандартных смесей прнведенны ниже:

	Содержание, масс. ч.			
СК(М)С-30АРК	100	—	—	—
СК(М)С-30АРКМ-15	—	100	—	—
СК(М)С-30АРКМ-27	—	—	100	—
СКС-30АРКП	—	—	—	100
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0
Дибензтиазолилдисульфнд	3,0	1,5	2,75	1,75
Дифенилгуанидин	—	0,3	—	—
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеариновая кислота	1,5	2,0	—	—
Техинческий углерод марки ДГ-100	40,0	50,0	40,0	40,0

Продолжительность приготовления резиновых смесей на лабораторных вальцах прн температуре 50±5 °С колеблется от 25 мин

(для смесей на основе СКС-30АРКМ-27) до 36 мин (для смесей на основе СКС-30АРКМ-15); температура вулканизации 143 °С; продолжительность вулканизации 40—100 мин.

Механические свойства вулканизатов стандартных смесей на основе СК(М)С представлены ниже:

	СК(М)С-30АРК	СК(М)С-30АРКМ-15	СК(М)С-30АРКМ-27	СКС-30АРКП
Прочность при растяжении, МПа, не менее	28	24	22	26,5
Относительное удлинение, %, не менее	550	550	550	550
Остаточное удлинение, %, не более	20	30	20	22
Эластичность по отскоку, %, не менее	37	27	28	35

Свойства вулканизатов. Резины на основе БСК при введении в них активных наполнителей характеризуются высокой механической прочностью и хорошей износостойкостью.

Они уступают вулканизатам на основе изопреновых каучуков по эластическим свойствам, сохранению прочностных свойств при повышенных температурах, динамической выносливости и имеют большее теплообразованне, а вулканизатам на основе стереорегулярных бутадиеновых каучуков они уступают по теплостойкостн и износостойкостн. Маслонаполненные резины имеют несколько пониженную эластнчность и меньшую прочность по сравнению с ненаполненными, но сохраняют эти свойства на достаточно высоком уровне.

Резины на основе ДССК по сравнению с резинами на основе эмульсионных каучуков нмеют более высокие эластнчность н износостойкость н приближаются по этим показателям к резинам на основе бутадиеновых каучуков.

При увеличении в полимере связанного стирола прочностные свойства и износостойкость резии на его основе несколько увеличиваются, но существенно снижаются эластичность, динамические свойства и морозостойкость.

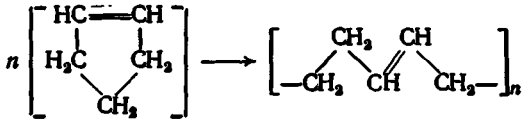
Бутадиен-стирольные каучуки очень широко используются в шннной промышленности, особенно при производстве легковых шин, конвейериых лент и рукавов, резиновой обуви, подошв и каблуков, в кабельной промышленности.

Каучуки с небольшим содержанием связанного стирола (типа СКМС-10) применяются для производства морозостойкнх изделий, а каучуки с повышенным содержанием стирола — для производства нзделий с повышенными диэлектрическими свойствами, стойких к агрессивным средам, а также при производстве эбонитов. Широкий ассортимент торговых марок позволяет выбирать каучук, наиболее пригодный для конкретных целей.

КАУЧУКИ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ

Несмотря на достижения в области производства изопреновых каучуков, приближающихся по свойствам к натуральному, последний по ряду свойств превосходит все известные СК общего назначения. В связи с этим ведутся работы по синтезу новых каучуков. Наиболее интересными полимерами с ценным комплексом свойств являются *транс*-полипентенамер и альтернантные сополимеры бутадиена и пропилена.

Полипентенамеры — ненасыщенные полимеры, получаемые полимеризацией циклопентена с раскрытием цикла в растворе на комплексных катализаторах Циглера — Натта. В зависимости от применяемой каталитической системы можно получать полимеры с различным строением цепи. Наибольший интерес из них представляет *транс*-полипентенамер (ТПА), отличающийся очень высокой линейностью молекулярной цепи:



В качестве катализаторов используют соединения вольфрама и алюминия.

Полимеры могут быть получены с различными М и ММР.

Плотность полимера 870 кг/м^3, температура стеклования —97 °С. *транс*-Полипентенамер легко кристаллизуется при охлаждении и растяжении, причем скорость кристаллизации зависит от регулярности структуры цепи. При содержании *транс*-структуры 83% полупериод кристаллизации при 0 °С равен всего 0,3 ч, а при содержании 75% *транс*-структуры — 45 ч. Температура плавления кристаллической фазы 20 °С.

транс-Полипентенамер хорошо обрабатывается на технологическом оборудовании и легко смешивается с ингредиентами резиновых смесей. Кристаллизуемость полимера определяет высокую когезионную прочность смесей, которые, как и в случае НК, самоусиливаются при растяжении. Сочетание широкого ММР и кристаллизуемости обусловливает хорошие адгезионные свойства. По клейкости ТПА превосходит любой другой каучук общего назначения. Малое эластическое восстановление, определяемое высокой линейностью молекулярных цепей, и достаточно большая термопластичность обеспечивают хорошую формуемость резиновых смесей и каркасность полученных заготовок. Специфическим свойством ТПА является способность к исключительно высокому наполнению техническим углеродом и маслом, что связывают с особенностями его молекулярной структуры.

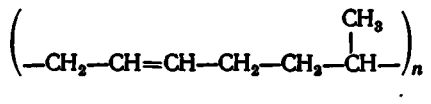
транс-Полипентенамер легко вулканизуется обычными вулканизующими агентами, а меньшее по сравнению с полибутадиеном

и полиизопреном содержание двойных связей в основной цепи обусловлнвает меньшую потребность в ускорителях вулканизацнн. К достоинствам этого каучука относится отсутствне реверснн при вулканизации при повышенных температурах в течение длительного времени.

Вулканизаты на основе ТПА по комплексу свойств приближаются к резинам на основе НК, а по эластическим свойствам и износостойкости их превосходят. Достоинством полимера является повышенная озоностойкость и стойкость к тепловому старению. К числу недостатков следует отнести неудовлетворительную морозостойкость резин из ТПА вследствие повышенной скорости кристаллизации.

Альтернантные сополимеры *транс*-**бутадиена и пропилеиа** со строгим чередованнем звеньев получают растворной полимеризацией в присутствии катализаторов Циглера — Натта, содержащих соединения ванадия и титана.

Величина элементарного звена в альтернантном сополимере значительно больше, чем в *цис*-1,4-полиизопрене, и обусловливает замедление его кристаллизации.



Температура максимальной скорости кристаллизации —40÷—50 °С, максимальная степень кристалличности около 10%. Температура стеклования сополимеров —79÷—81 °С. Полимеры отличаются хорошей обрабатываемостью на оборудовании. Процесс вулканизации серой в присутствии ускорителей характеризуется высокой скоростью и отсутствием реверсии.

Альтернантные сополимеры обеспечивают получение резин, не уступающих по прочностным свойствам резинам на основе *цис*-1,4-полиизопрена и превосходящих их по эластичности, износостойкости, морозостойкости и стойкости к тепловому старению. Наличне сырьевой базы определяет хорошие перспективы пронзводства этих полимеров.

Литература

Справочник резнщика. М., «Химия», 1971. 608 с.

Девирц Э. Я. Стереорегулярные каучуки СКИ-3 и СКД в пронзводстве РТИ. Темат. обзор. Сер. «Пронзводство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 56 с.

Радченко И. И. и др. Бутадиен-стирольные и бутадиен-метилстирольные каучуки. Темат. обзор. Сер. «Производство СК» М., ЦНИИТЭнефтехим, 1969. 84 с.

Ривин Э. М., Литвин О. Б., Страж А. Г. Синтетические каучуки общего назначения. Темат. обзор. Сер. «Производство СК». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 99 с.

Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Химия», 1972, 526 с.

Кирпичников П. А., Аверко-Антонович А. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Изд. 2-е, перераб. Л., «Химия», 1975. 479 с.

Синтетический каучук. Под ред. И. В. Гармонова. Л., «Химия», 1976. 752 с.

Черненко Г. М., Титов В. В., Кармин Б. К. «Шинная промышленность». Экспресс-информация. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974, № 4, с. 10—32.

Физические свойства эластомеров. Под ред. А. И. Марея. Л., «Химия», 1975. 136 с.

Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М., «Химня», 1972. 390 с.

Глава 6

КАУЧУКИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

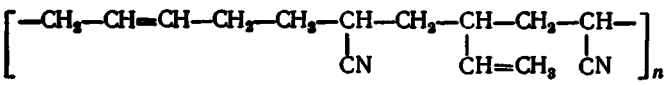
БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫЕ КАУЧУКИ

Бутадиен-нитрильный каучук (БНК) является продуктом сополимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты. Полимеризация проводнтся в водной эмульсии. Меняя соотношения компонентов, можно существенно изменять свойства получаемых полимеров. Полимеризация может осуществляться как при высоких, так и при низких температурах.

Особенностью производства бутадиен-нитрильных каучуков является необходимость возможно более полного удаления при коагуляции эмульгаторов, применявшихся прн полимеризацин.

В товарных каучуках, кроме полимера, допускается небольшое содержание минеральных веществ, определяемых в внде золы (не более 1% вместе с опудривающими веществами) и летучнх (не более 1%). Каучуки при получении заправляются окрашивающнми (2—3% фенил-β-нафтиламнн) или неокрашивающими (1,2—2,0% алкилзамещенные бнсфенолы) противостарителямн.

Макромолекула сополимера построена из статистически чередующихся звеньев бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК):



Звенья бутадиена, присоединенные в положеннн 1,4, имеют преимущественно *транс*-конфигурацию; содержание звеньев бутадиена, присоединенных в положении 1,2, не превышает 10% н уменьшается с увеличением содержания прнсоединенного НАК.

Среднемассовая ММ бутадиен-нитрильных каучуков составляет 100—300 тыс. при широком ММР. Этн каучуки аморфны и не кристаллизуются ин при храненни, нн при растяженин.

В СССР выпускают полимеры с низкнм (17—20%), средним (27—30%), высоким (36—40%) н очень высоким (50%) содержанием НАК, которые соответственно обозначают: СКН-18, СКН-26, СКН-40, СКН-50. К обозначению каучука, заправленного неокрашивающим противостарителем, добавляется буква Н, например СКН-18Н.

Физические свойства. Физнческне свойства БНК существенно зависят от содержания НАК:

	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Плотность, кг/м³	943	962	986
Температура стеклования, °С	—55	—42	—32
Диэлектрическая проницаемость	6,4	10,2	12,0
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$6,5 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,205	0,310	0,315
Параметр растворимости, $(МДж/м^3)^{1/2}$	19	19,4	20,2

Бутадиен-нитрильные каучуки хорошо растворяются в кетонах, ароматических и хлорнрованных углеводородах, сложных эфирах и очень плохо — в алифатических углеводородах и спиртах.

С увеличением содержания в полимере связанного НАК существенно увеличивается межмолекулярное взаимодействие между цепями полимера и плотность, повышается температура стеклования, снижаются диэлектрические свойства, уменьшается растворимость в ароматических растворителях и увеличивается стойкость к набуханию в алифатических углеводородах.

Технологические свойства. В зависимости от условий регулирования процесса полимеризации БНК выпускают с различными пластоэластическими свойствами: очень жесткие (твердые) — с жесткостью по Дефо 21,5—27,5 Н или вязкостью по Муни выше 120 усл. ед.; жесткие — с жесткостью по Дефо 17,5—21,5 Н или вязкостью по Муни 90—120 усл. ед.; мягкие — с жесткостью по Дефо 7,5—11,5 Н или вязкостью по Муни 50—70 усл. ед. В соответствии с этим к обозначению каучука добавляют букву Т — для очень жестких каучуков или М — для мягких. Для каучуков, получаемых в присутствии алкилсульфонатов в качестве эмульгаторов, к обозначению каучука добавляется буква С. Например, СКН-18МС обозначает, что каучук содержит около 18% связанного НАК, мягкий (за счет пониженной молекулярной массы), получен в присутствии биологически разлагаемого алкилсульфонатного эмульгатора.

Переработка БНК затруднена из-за высокой жесткости, обусловленной большим межмолекулярным взаимодействием. Обрабатываемость каучуков различных марок зависит от их исходной вязкости, а также от содержания нитрильных групп. Для всех каучуков жестких типов необходима предварительная пластикация, причем наиболее эффективна механическая пластикация на вальцах при температурах 30—40 °С.

По скорости пластикации БНК могут быть расположены в следующий ряд: СКН-40>СКН-26>СКН-18. Термоокислительная деструкция БНК малоэффективна и не находит практического применения. Существенные трудности возникают при изготовлении резиновых смесей на основе БНК в резиносмесителях, так как при этом вследствие повышенного теплообразования развиваются высокие температуры, которые приводят к повышению жесткости смесей из-за подвулканизации или термоструктурирования каучуков.

Обычно применяются многостадийные режимы смешения с охлаждением и вылежкой маточных смесей между стадиями.

Резиновые смеси на основе БНК обладают незначительной конфекционной клейкостью. Формование смесей затруднено вследствие высокой жесткости и большого эластического восстановления.

Каучуки, полученные низкотемпературной полимеризацией, имеют лучшие технологические свойства по сравнению с каучуками «горячей» полимеризации.

Вулканизация. Бутадиен-нитрильные каучуки могут вулканизоваться серой в присутствии ускорителей серной вулканизации, а также тиурамом, органическими перекисями, алкилфенолформальдегидными смолами, хлорорганическими соединениями. Вулканизацию проводят при температурах 140—190 °С. При вулканизации наблюдается большое плато вулканизации. С повышением содержания связанного НАК скорость вулканизации увеличивается.

Так как БНК не кристаллизуются при деформации, ненаполненные резины на их основе характеризуются низкими прочностными показателями и практического значения не имеют.

Качество каучуков оценивают по свойствам вулканизатов стандартных резиновых смесей следующего состава:

	Содержание, масс. ч.	
СКН-18	100,0	—
СКН-26, СКН-40	—	100,0
Сера	2,0	1,5
Оксид цинка	5,0	5,0
Меркаптобензтиазол	1,5	0,8
Технический углерод марки ДГ-100	50,0	45,0
Стеариновая кислота	1,5	1,5

Каучук с ингредиентами смешивают на лабораторных вальцах при температуре валков 30—40 °С. Общая продолжительность смешения 41 мин, из них в течение 15 мин проводят пластикацию каучука. Продолжительность вулканизации резиновых смесей, приготовленных по стандартному рецепту при 142±1 °С, составляет 50—60 мин. Полученные вулканизаты должны иметь следующие характеристики:

	СКН-18 (СКН-18М)	СКН-26	СКН-40 (СКН-40М)
Прочность при растяжении, МПа, не менее	25 (23)	28	30 (29)
Относительное удлинение, %, не менее	500	625	550
Набухание в смеси бензин — бензол (3:1) в течение 24 ч, %	60—70	30—38	14—20

Предел прочности ненаполненных вулканизатов стандартных смесей не превышает 5—6 МПа.

Свойства вулканизатов. Основные свойства резин на основе БНК зависят от содержания в них связанного НАК. С увеличе-

нием содержания повышаются прочностные свойства, твердость, износостойкость, стойкость к набуханию в алифатических углеводородах и стойкость к тепловому старению. В то же время существенно снижаются эластичность и морозостойкость, повышается теплообразование при многократных деформациях. Некоторые свойства резин на основе БНК, приготовленных по стандартной рецептуре, представлены ниже:

	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Сопротивление раздиру, кН/м	46—65	65—85	72—85
Твердость по ТМ-2	69—72	75—78	72—76
Эластичность по отскоку, %	40—45	30—35	15—20
Истираемость, м³/ТДж (мм³/кДж)	82—90	55—68	41—55
Температура хрупкости, °С	—58÷ —60	—48÷ —50	—23÷ —25
Коэффициент теплостойкости при 100 °С			
по прочности при растяжении	0,3—0,4	0,3—0,4	0,3—0,4
по относительному удлинению	0,5—0,6	0,5—0,6	0,55—0,65
Набухание в бензине в течение 24, %	22—24	7—8	0,5—1,0

Резины на основе БНК отличаются высокой стойкостью к набуханию в алифатических углеводородах, жирах и растительных маслах, но сильно набухают в полярных, ароматических и хлорсодержащих органических соединениях.

Результаты набухания вулканизатов БНК и НК в различных растворителях и маслах в течение 8 недель при 20 °С представлены ниже:

Среда	Набухание, %		Среда	Набухание, %	
	СКН-26	НК		СКН-26	НК
Бензин			Скипидар	41,7	260,0
легкий	18,2	137,3	Олеиновая кислота	53,0	230,0
тяжелый	37,5	196,5	Ацетон	85,2	10,4
Масло			Сероуглерод	120,8	409,6
парафиновое	3,5	121,7	*о*-Ксилол	174,0	292,2
трансформаторное	4,4	128,6	Тетрагидронафталин	177,3	323,5
дизельное	12,2	100,0	Бензол	180,0	309,6
льняное	15,7	88,6	Четыреххлористый углерод	192,2	583,6

Одним из существенных преимуществ резин на основе БНК по сравнению с резинами на основе НК, СКИ-3, СКС-30 является их более высокая стойкость к тепловому старению, что объясняется образованием при окислении промежуточных продуктов, являющихся ингибиторами окисления.

Резины на основе БНК имеют хорошую адгезию к латунированному металлу и приближаются в этом отношении к резинам из НК. Прочность крепления их к алюминию и его сплавам, стали, чугуну, латуни, бронзе, цинку, магнию выше прочности самого вулканизата.

БНК можно применять в комбинации с натуральным, изопреновым, бутадиеновыми и бутадиен-стирольными каучуками, которые вводятся для улучшения технологических свойств смесей и по-

вышения морозостойкостн вулканнзатов. Совмещение их с этилен-пропиленовыми и хлоропреновыми каучуками улучшает озоностойкость и стойкость к тепловому старению, а совмещение с тиоколами, поливинилхлорндом, фторкаучуками и фенолформальдегидными смолами улучшает масло- и бензостойкость, озоностойкость и некоторые другие свойства.

Применение. Благодаря высокой стойкости к действию масел и других агрессивных агентов БНК нашли широкое применение для изготовления различных маслобензостойких резиновых технических изделий — прокладок, рукавов, сальников, бензотары и др.

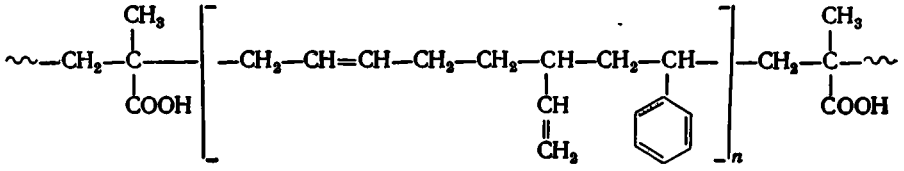
Каучуки используются для производства изоляционных и электропроводящих резин, каблуков и подошв обуви, клеев и эбонитов, покрытий, стойких в агрессивных средах. Каучуки с нетоксичным, неокрашивающим стабилизатором употребляются для изготовления маслостойких резиновых деталей доильных аппаратов.

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КАУЧУКИ

Введение в молекулу каучука даже небольших количеств карбоксильных групп фактически не изменяет состав и структуру молекулярной цепи, но оказывает большое влияние на комплекс его свойств.

Карбоксилсодержащие (карбоксилатные) бутадиеновые, изопреновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрнльные каучуки получают методом эмульсионной сополимеризации соответствующих мономеров с непредельными карбоновыми кислотами — акриловой, итаконовой и, главным образом, метакриловой кислотой (МАК) при температуре полимеризации 5—60 °С.

Наибольшее значение в практике приобрели каучуки, содержащие 1—2% МАК. В таких сополимерах со статистическим распределением звеньев с карбоксильными группами одна карбоксильная группа приходится на 200—300 атомов углерода в главной цепи. Строение карбоксилатного, например, бутадиен-стирольного, каучука может быть изображено формулой:



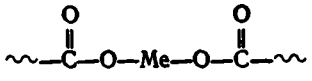
Для обозначения карбоксилатного каучука к марке основного каучука добавляют индекс, показывающий содержание МАК. Например, СКД-1 обозначает эмульсионный бутадиеновый каучук с содержанием МАК около 1%; СКС-30-5 — карбоксилатный бутадиен-стирольный каучук с содержанием МАК около 5%.

Карбоксилатные каучуки аморфны и не кристаллизуются при растяжении. Они выпускаются с разлнчной средней ММ и, соответ-

ственно, вязкостью полимера. На стадии выделения из латекса в карбоксилатные каучуки вводят противостарители. Карбоксильные группы каучуков способны к химическому взаимодействию с оксидами и гидроксидами металлов, аминами, спиртами, фенолами и другими соединениями.

При механической обработке, смешении и формованин карбоксилатные каучуки подобны аналогичным исходным каучукам, однако при переработке они характеризуются большей механической и термоокислительной устойчивостью молекулярных цепей.

Отличительной особенностью карбоксилатных каучуков является их способность к вулканизации оксидами и гидроксидами поливалентных металлов. При взаимодействии карбоксильных групп с ZnO, MgO, $Ca(OH)_2$ и другими образуются средние соли. Ионные солевые связи между карбоксильными группами н ионами металлов образуют поперечные мостики:



Эта реакция протекает очень быстро, особенно в присутствин влаги, и поэтому карбоксилатные каучуки обладают повышенной склонностью к подвулканизации. Стойкость к подвулканизации можно повысить добавкой в резиновые смеси органических кислот (бензойной, фталевой и др.) и ангидридов, а также веществ, связывающих влагу. Рекомендуется изготовление резиновых смесей в две стадии с обработкой маточной смеси при высокой температуре.

Ненаполненные вулканизаты карбоксилатных каучуков, полученные при их вулканизации оксидами двухвалентных металлов (так называемая «солевая» вулканизация), обладают высокими прочностными и эластическими свойствами при нормальных температурах. Это объясняется легкой перегруппировкой нонных солевых связей на поверхности частиц оксидов металлов, в результате чего происходит перераспределение напряжений между цепями полимера. Последние при деформации способны образовывать высокоориентированную фазу, наличие которой подтверждается рентгенографическими исследованиями.

Ниже приведены механические свойства ненаполненных вулканизатов* карбоксилатных каучуков:

	СКД-3 (3% МАК)	СКС-30-1.5 (1.5% МАК)	СКН-26-3 (3% МАК)
Прочность при растяжении, МПа	28—33	30—40	40—50
Напряженне при удлиненин 300%, МПа	8	3—4,5	5—7
Отиосительиое удлиненне, %	800	850	700—800
Остаточное удлинение, %	20	24	10—20
Эластичиость по отскоку, %	72	67	45

* Вулканизующий агент — MgO.

При повышении температуры (выше 120 °С) связи ионизированных карбоксильных групп с поверхностью частиц оксида ослабляются и прочность вулканизата резко уменьшается. Такие солевые вулканизаты склонны к течению при высоких температурах под действием сдвиговых напряжений и могут рассматриваться как *ионные термоэластопласты*. Их можно формовать при высоких (около 180 °С) температурах. Вследствие восстановления вулканизационной сетки после охлаждения изделия из этих материалов обладают ценным комплексом свойств, характерным для резин из карбоксилатных каучуков.

Для получения вулканизатов с высокими механическими свойствами и повышенной теплостойкостью обычно сочетают солевую и серную вулканизации. Введение в резиновые смеси активного технического углерода повышает сопротивление раздиру и износостойкость вулканизатов карбоксилатных каучуков.

Рецептуры стандартных резиновых смесей (в масс. ч.) на основе карбоксилатных каучуков представлены ниже:

	Смеси	
	ненаполненная	наполненная
Каучук	100	100
Тетраметилтиурамдисульфид	2,0	3,0
Оксид магния	10,0	3,0
Оксид цинка	1,0	1,0
Рубракс	5,0	5,0
Стеариновая кислота	2,0	2,0
Технический углерод ДГ-100	—	30,0

Продолжительность смешения на лабораторных вальцах наполненной смеси 35 мин. Оксиды цинка и магния вводят в конце процесса смешения. Продолжительность вулканизации 80—100 мин при 143 °С. Благодаря наличию солевых вулканизационных связей ненаполненные вулканизаты имеют более высокую прочность, а наполненные — повышенные твердость, сопротивленне раздиру, износостойкость и динамическую выносливость по сравнению с резинами на основе каучуков, не содержащих карбоксильных групп.

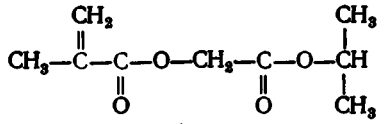
Особенностью резин из карбоксилатных каучуков является повышенная стойкость к тепловому старению, очень высокое сопротивление разрастанию трещин (больше 300 тыс. циклов) и высокая адгезия к металлам и текстильным материалам.

Склонность к подвулканизации является существенным препятствием к широкому применению карбоксилатных каучуков в резиновой промышленности. Однако они используются в виде латексов в качестве основы пропиточных составов для повышения прочности связи резины с тканями на основе синтетических и искусственных волокон, для получения нетканых материалов и высокопрочных изделий из латексов. В виде растворов карбоксилатные каучуки применяются в составе клеев.

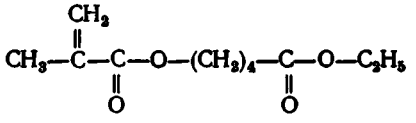
Сополимеры, содержащие вместо карбоксильных групп сложноэфирные, обладают достоинствами, присущими карбоксилатным

каучукам, но не имеют присущего последним недостатка — повышенной склонности к подвулканизации.

Наилучший комплекс свойств имеют сополимеры, в которых метакриловая кислота заменена на изопропилкарбоксиметилметакрилат или этилкарбоксибутилметакрилат



изопропилкарбоксиметилметакрилат



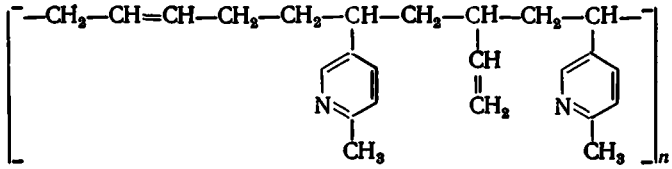
этилкарбоксибутилметакрилат

Для каучуков со сложноэфирными группами приняты обозначения, характеризующие их состав. Например, каучук БНЭФ-26-4И— сополимер бутадиена с 26% НАК и 4% изопропилкарбоксиметилметакрилата, каучук БСЭФ-30-5Э — сополимер бутадиена с 30% стирола и 5% этилкарбоксибутилметакрилата.

Образование солевых связей в сложноэфирных каучуках происходит в результате гидролиза сложноэфирных групп при температуре 160—170 °С в присутствии солей и гидроксидов щелочноземельных металлов (как правило, $Ca(OH)_2$) и дигидрата сернокислого кальция. Лучшим комплексом свойств обладают вулканизаты, сочетающие солевые и ковалентные серные связи.

БУТАДИЕН-(МЕТИЛ)ВИНИЛПИРИДИНОВЫЕ КАУЧУКИ

Бутадиен-винилпиридиновые каучуки получаются эмульсионной сополимеризацией бутадиена с винилпиридинами или их алкилпроизводными. Наибольшее применение имеют сополимеры бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина. При сополимеризации происходит статистическое чередование мономерных звеньев



Получают также тройные сополимеры бутадиена, 2-метил-5-винилпиридина и стирола или нитрила акриловой кислоты.

Марки бутадиен-метилвинилпиридиновых каучуков (СКМВП) обозначаются подобно маркам бутадиен-стирольных каучуков. Например, СКМВП-15АРП обозначает бутадиен-метилвинилпиридиновый каучук с 15% метилвинилпиридина, полученный холодной полимеризацией (+5 °С) с использованием регуляторов молекулярной массы в присутствии в качестве эмульгаторов солей синтетических жирных кислот.

Из тройных сополимеров наиболее известны СКС-25-МВП-5АРК — сополимер бутадиена с 25% стирола и 5% метилвинилпиридина и СКН-15МВП-15А.

Полимеры имеют молекулярную массу 50—200 тыс. при широком ММР. Технические каучуки обычно содержат противостаритель (до 3,0 масс. ч. фенил-β-нафтиламина) и жирные кислоты (не более 1,5 масс. ч.).

Бутадиен-метилвинилпиридиновые каучукн аморфны и не кристаллизуются при деформацин, хорошо растворимы в алифатических и ароматических растворителях. Некоторые свойства метилвинилпиридиновых каучуков представлены ниже:

	СКМВП-15	СКС-25-МВП-5
Плотность, кг/м^3	908	925
Температура стеклования, °С . . .	—68	—52
Параметр растворимости, (МДж/м^3)$^{1/2}$	17	—

Переработка бутадиен-метилвинилпиридиновых каучуков не имеет никаких специфических особенностей по сравнению с БСК одннаковой вязкости. Благодаря налнчию пиридиновых групп основного характера, каучук СКМВП-15 имеет повышенную склонность к подвулканизации и высокую скорость вулканизации. По этой причине они очень плохо совулканизуются с каучуками общего назначения. При вулканизацнн используют небольшое содержание серы (1—1,5 масс. ч.) и ускорителя (сульфенамид БТ — 0,5—0,8 масс. ч.). Ненаполненные вулканизаты имеют низкие прочностные показатели. Резины, содержащие в качестве усиливающего наполнителя активный технический углерод, обладают высокими прочностными свойствами, превосходящими по уровню свойств резины на основе БСК.

Благодаря наличию в пиридиновом кольце азота со свободной электронной парой, пиридиновые группы бутадиен-метилвинилпиридиновых каучуков способны взаимодействовать с сильными минеральными кислотами (соляной, фосфорной), с галоидорганнческими соединениями с образованием четвертичных солей, с солями некоторых металлов (хлоридами цинка, кадмия, железа и др.) с образованием комплексных соединений. Взаимодействие с минеральными кислотами в присутствии оксидов металлов (главным образом оксида цинка), а также с солями металлов приводит к резкому изменению свойств каучуков вследствие образования комплексных соединений, служащих специфичными узлами молекулярной сетки с подвижными слабыми координационными связями.

Прн сочетанин координационных и ковалентных серных связей можно получать ненаполненные резины на основе СКМВП-15 с высокими прочностными свойствами. Каучуки, содержащие фосфорную кислоту, имеют поннженную горючесть.

Наибольший интерес представляет взаимодействне бутадиен-метилвинилпиридиновых каучуков с некоторыми галогенсодержащими соединениями (трихлортолуолом, гексахлорпараксилолом, тетрахлорхиноном), которое обычно происходит в процессе вулканизации. Наполиенные техническим углеродом серные вулкани-

заты СКМВП-15 с галогенсодержащими соединениями (5—20 масс. ч.) при высоких прочностных свойствах обладают хорошей стойкостью к набуханию в алифатических углеводородах, сложных эфирах и гидравлических жидкостях при повышенных температурах (150—200 °С) и жестких динамических условиях эксплуатации. Набухание таких вулканизатов в бензине составляет 8—10%, в гидравлической жидкости АМГ-4 — 1—2%, в дибутилсебацинате — 15—25%. Резины на основе тройных сополимеров бутадиена, акрилонитрила и метилвинилпиридина, полученные в присутствии галогенсодержащих органических соединений, превосходят по маслостойкости резины на основе всех других известных полимеров и сополимеров диеновых углеводородов. Дигалоидные соединения способны оказывать вулканизующее действие на СКМВП.

Помимо производства резиновых технических изделий, предназначенных для работы в среде сложных эфиров и других органических соединений при температурах от —55 °С до 150—180 °С, бутадиен-метилвинилпиридиновые каучуки применяются в клеевых композициях для крепления резины с металлом, в виде латексов для пропитки шинного корда и тканей на основе синтетических и искусственных волокон для увеличения прочности их крепления к резине.

ХЛОРОПРЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

Хлоропреновые каучуки являются продуктами полимеризации хлоропрена $CH_2=CCl—CH=CH_2$ (хлор-2-бутаднен-1,3) или сополнмеризации его с другими мономерами. Основным нсходным сырьем для получения хлоропрена является ацетилен. В настоящее время осваивается производство хлоропрена путем хлорировання бутадиена.

Различные типы полихлоропрена получают путем эмульсионной полимеризации. Процесс полимеризации регулируется так, чтобы получился несшитый, неразветвленный полимер (так называемый α-полимер).

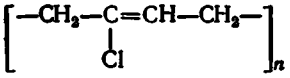
В зависимости от условий полимеризации, регулятора, противостарителя и других факторов выпускается большое число разлнчных хлоропреновых каучуков. В СССР такие каучуки называются наириты, в США — неопрены.

Многочисленные разновидности хлоропреновых каучуков по их строению и особенностям свойств можно разделить на две большие группы:

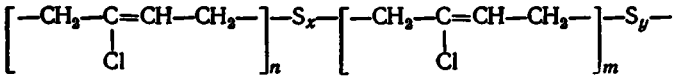
1. К первой группе относятся полимеры, не содержащие в своем составе серы. Их получают с применением в качестве регуляторов полимеризации в основном меркаптанов.

2. Ко второй группе относятся хлоропреновые каучуки, содержащие серу в виде полисульфидных мостиков в молекулярной цепи. При их получении в качестве регуляторов полимеризации применяют серу или серу с меркаптанами.

Строение цепи полимера, не содержащего серу:



Строение цепи полимера, регулированного серой:



где n и m равны 80—110, а x и y равны 2—6.

Структура полихлоропрена приведена ниже:

	Содержание, %
1,4-*транс*	85—87
1,4-*цис*	10—13
1,2 и 3,4	1—2

Изменение условий полимернзации (в частности температуры) приводит к некоторому изменению соотношения изомерных звеньев в полимере.

Высокая регулярность структуры полимера обусловливает его кристаллизуемость при температуре хранения 10—20 °С и при небольших степенях растяжения (200—300%). В сополимерах хлоропрена с изопреном и другими мономерами регулярность структуры нарушена, вследствие чего кристаллизация замедляется.

В состав хлоропреновых каучуков входят остатки эмульгаторов, применявшихся в процессе полимеризации (чаще всего канифоль), и противостаритель (обычно до 2% фенил-β-нафтиламина). Полимеры серного и комплексного регулирования содержат 1,0—2,4% тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД), используемого для регулирования *М*.

Средневязкостная молекулярная масса хлоропреновых каучуков составляет 100—200 тыс. при широком ММР. Полихлоропрены, несмотря на высокую непредельность, отличаются высокой химнческой стойкостью и стойкостью к различным видам старения. Это связано с тем, что электроотрицательный атом хлора, находящийся около атома углерода, имеющего двойную связь, оттягивает электронное облако π-связи, уменьшая тем самым электронную плотность двойной связи, что приводит к снижению реакционной способности последней. При этом сам атом хлора теряет подвижность и реакционноспособность. Активным остается хлор (аллильный хлор) в звеньях, присоединенных в положении 1,2 и 3,4, способный отщепляться при повышенных температурах, особенно в присутствии оксидов металлов.

Наличие хлора в полихлоропрене придает ему негорючесть, а полярность полимера — стойкость к набуханию в алифатических углеводородах и высокую адгезию к металлам.

В отечественной промышленности выпускается несколько разновидностей хлоропреновых каучуков, из которых наибольшее распространение имеют:

каучуки серного регулирования: наирит НТ — каучук низкотемпературной полимеризации, отлнчающийся высокой скоростью н степенью кристаллизации и прнменяющийся для изготовления клеев; наирит СР марок 50, 100 н К (для кабельной промышленности), различающихся пластичностью:

	Вязкость по Муни, усл. ед.	Пластичность
СР-50	40—80	0,65—0,72
СР-100	81—110	0,58—0,65
СРК	—	0,55—0,65

каучуки комплексного регулирования — наириты КР, марок 50 и 100, по свойствам почти аналогичные каучукам серного регулирования;

каучуки меркаптанового регулирования: наирит НП — каучук низкотемпературной полимеризации для изготовления клеев; наирит ПНК — сополимер хлоропрена с другими мономерамн (стиролом, дихлорбутадиеном, изопреном и др.), отличающийся высокой стабильностью при хранении и малой склонностью к кристаллизации; наирит П марок А, Б н В, отличающихся вязкостью по Муни:

Марка	Вязкость по Муни, усл. ед.
А	40±5
Б	50±5
В	65±5

жидкий каучук: наирит Ж, применяемый для изготовления высоковязких клеев и паст для антикоррозионных покрытий, замазок и герметиков;

сополимер хлоропрена с другими хлорсодержащими мономерами: наирит НГ, отличающийся повышенной огнестойкостью, незначительной кристаллизуемостью и высокими диэлектрическими свойствами.

Физические свойства. Некоторые физические свойства хлоропреновых каучуков представлены ниже:

Плотиость, кг/м³	1200—1240
Температура стекловаиия, °С	—40
Температура максимальиой скорости кристаллизации, °С	—10
Температура плавления кристаллической фазы, °С	40—65
Содержаиие кристаллической фазы, %	
каучук серного регулирования	
при 6—7 °С	29
при 20 °С	0

каучук меркаптанового регулирования (наирит П)	
при 6—7 °С	35
при 20 °С	20
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,18
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	2177
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$4{,}4 \cdot 10^{8}$—$1 \cdot 10^{11}$
Диэлектрическая проницаемость . .	6,4
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,203
Параметр растворимости $(МДж/м^3)^{1/2}$	19,2

Газопроницаемость полихлоропрена в два-три раза ниже газопроницаемости НК. После непродолжительной механической обработки полихлоропрен растворяется в ароматических и хлорсодержащих органических растворителях, в смеси бензина с этилацетатом и некоторых других.

Технологические свойства. При хранении хлоропренового каучука происходит его кристаллизация и затвердевание. Для устранения этого явления каучук перед смешением обычно разогревается. Поскольку в каучуках серного регулирования при хранении происходят процессы структурирования, такие качуки перед смешением должны подвергаться предварительной пластикации. Введение меркаптобензтиазола, дибензтиазолилдисульфида и дифенилгуанидина (до 0,5% от массы каучука) способствует ускорению механической пластикации.

В связи с повышенной чувствительностью полихлоропрена к тепловым обработкам необходимо максимальное охлаждение оборудования при смешении. Температура смешения не должна превышать 120 °С. Хлоропреновые каучуки характеризуются в основном хорошими технологическими свойствами и вполне удовлетворительно перерабатываются на обычном оборудовании. Свежеприготовленные резиновые смеси обладают хорошей клейкостью, которая при хранении понижается в результате кристаллизации каучука.

Хлоропреновые каучуки совмещаются со многими полярными и неполярными каучуками, придавая смесям повышенную озоно- и атмосферостойкость.

Вулканизация. Вулканизующими агентами для каучуков серного регулирования в основном являются различные оксиды металлов, из которых наибольшее распространение получила комбинация оксида цинка (5 масс. ч.) и оксида магния (4—7 масс. ч.).

При взаимодействии оксида цинка с атомами хлора, находящимися в мономерных звеньях, присоединенных в положении 1,2, может происходить образование поперечных связей в соответствии со схемой

$$2R{-}Cl + ZnO \longrightarrow R{-}O{-}R + ZnCl_2$$

Роль оксида цинка и магния при вулканизации хлоропренового каучука очень сложная. Оксид цинка может взаимодействовать

с полярными группами полимера, образуя слабые связи на поверхности частиц; образовавшийся хлорид цинка ускоряет отщепление хлористого водорода от молекул полимера, а также способствует образованию —С—С— связей, являясь катализатором реакций типа Фриделя — Крафтса. Хлорид цинка способен образовывать достаточно прочные координационные связи с атомами хлора в полихлоропрене.

Оксид магния замедляет процесс структурирования в присутствии оксида цинка, реагируя в первую очередь с подвижными атомами хлора и отщепившимся хлористым водородом, препятствуя образованию хлорида цинка и обеспечивая образование наибольшего относительного содержания связей —С—О—С—.

Наириты меркаптанового регулирования требуют применения специальных ускорителей вулканизации, из которых наибольшее распространение получили 2-меркаптоимидазолин (этилентиомочевина), ди-*о*-толилгуанидиновая соль дипирокатехинбората и др. Для них могут применяться также обычные вулканизующие группы (сера с ускорителями), используемые при вулканизации ненасыщенных каучуков. Все хлоропреновые каучуки вулканизуются органическими перекисями, полиаминами, синтетическими смолами (алкилфенолформальдегидными, эпоксидными), некоторыми хлоридами металлов. Вулканизацию хлоропреновых каучуков проводят при температуре 143—190 °С.

Рецептуры стандартных резиновых смесей приведены ниже (в масс. ч.):

	Полихлоропрен, регулированный серой	меркаптанами
Каучук	100	100
Оксид магния	7,6	4
Оксид цинка	5	5
Сера	—	1
Тетраметилтиурамдисульфид	—	1
Дифенилгуанидин	—	1

Смеси готовят на лабораторных вальцах при температуре 40—60 °С; продолжительность смешения 10—12 мин. Температура вулканизации резин, приготовленных по стандартному рецепту, 143±±2 °С, продолжительность вулканизации 30 мин.

Полученные вулканизаты должны иметь следующие характеристики:

Прочность при растяжении, МПа, не менее	
каучук серного регулирования	22
каучук меркаптанового регулирования	17
Относительное удлинение, %, не менее	800
Остаточное удлинение, %, не более	20

Свойства вулканизатов. Усиливающие наполнители не увеличивают прочности вулканизатов на основе полихлоропрена, но они широко используются для улучшения технологических свойств, повышения масло- и теплостойкости, напряжений при удлинении,

Таблица II.3. **Физико-механические свойства резин на основе хлоропренового каучука**

Показатели	Ненаполненные резины на основе каучука, регулированного		Наполненные техническим углеродом резины на основе каучука, регулированного	
	серой	меркаптанами	серой	меркаптанами
Состав смеси, масс. ч.				
Каучук	100	100	100	100
Оксид магния	7	4	7	4
Оксид цинка	5	5	5	5
2-Меркаптоимидоазолин	—	0,5	—	0,5
Стеариновая кислота	—	—	0,5	0,5
Технический углерод марки ПМ-15	—	—	40	40
Свойства вулканизатов				
Оптимальное время вулканизации при 143 °С, мин	20—30	20—30	15—20	15—30
Прочность при растяжении, МПа				
при 25 °С	24,0—28,0	21,0—23,0	15,0—17,0	19,5—22,0
при 100 °С	13,0—15,0	12,0—15,0	7,5—9,0	7,0—9,0
Напряжение при удлинении 300%, МПа	1,0—1,5	1,9—2,3	—	16,8—17,6
Относительное удлинение, %				
при 25 °С	880—1100	780—900	450—850	450—550
при 100 °С	550—700	500—680	320—400	300—400
Остаточное удлинение, %	10—20	10—15	10—20	10—15
Сопротивление раздиру, кН/м	30—45	25—35	55—70	55—65
Твердость по ТМ-2	45—50	37—42	63—70	60—65
Эластичность по отскоку, %				
при 25 °С	40—42	40—42	32—35	38—40
при 100 °С	60—62	67—70	51—54	56—58
Коэффициент сопротивления тепловому старению при 100 °С в течение 120 ч				
по прочности при растяжении	0,80	0,85—0,92	0,90	0,90—0,94
по относительному удлинению	0,72	0,78—0,86	0,73	0,78—0,86
Температура хрупкости, °С	—37	—37÷—39	—37÷—39	—37÷—39
Остаточная деформация (сжатие на 20% в течение 120 ч при 70 °С), %	73—75	23—28	73	20—23
Набухание в смеси бензин — бензол (3 : 1) в течение 24 ч, % (масс.)	70—80	70—75	49—52	40—42

твердости, сопротивления истиранию или придания резинам специфических свойств. Физико-механические свойства резин на основе хлоропреновых каучуков представлены в табл. II.3.

Вулканизаты хлоропреновых каучуков обладают прекрасной атмосферо-, озоно-, маслобензостойкостью, стойкостью к действию различных агрессивных сред, негорючестью.

Вулканизаты каучуков меркаптанового регулирования характеризуются существенно большим сопротивлением накоплению остаточных деформаций и лучшей стабильностью свойств.

Применение. Полихлоропрен с большим успехом может заменять натуральный каучук в изделиях, которые должны обладать высокой эластичностью и стойкостью к маслам и бензину. Особенно успешно полихлоропрен используют для изготовления прокладок и диафрагм насосов, рукавов для перекачивания нефтепродуктов, а также в промазочных смесях для ремневых тканей и в резиновых клеях разнообразного иазначения. Он широко применяется в кабельной промышленности для наружных оболочек гибких кабелей, а также в производстве прорезиненных тканей при изготовлении складных емкостей для хранения нефтепродуктов и других жидких и сыпучих материалов.

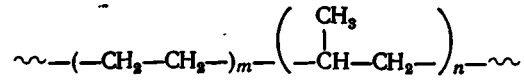
Недостатками хлоропреновых каучуков является их высокая плотность, недостаточная морозостойкость, невысокая теплостойкость.

ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

Этиленпропиленовые каучуки — сополимеры этилена с пропиленом — получаются растворной полимеризацией в присутствии комплексных катализаторов, состоящих из алкилпроизводных алюминия и галогенпроизводных ванадия. Полимеризация может проводиться в алифатических растворителях или в среде жидкого пропилена.

При содержании в цепи полимера свыше 15% пропилена сополимеры этилена и пропилена проявляют достаточно высокие эластические свойства вследствие затруднения кристаллизации, которая наблюдается при получении полимеров на основе этилена. При содержании в цепи полимера 30—50% (мол.) пропилена полимер становится полностью аморфным и обладает наиболее высокой эластичностью.

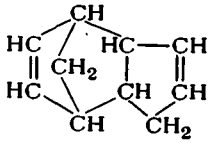
В сополимерах не наблюдается регулярного чередования звеньев этилена и пропилена. Молекулярные цепи состоят из чередующихся коротких блоков (по 8—12 мономерных звеньев) этилена и пропилена:



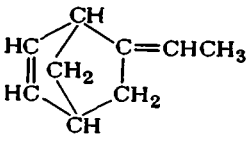
Образование больших блоков из этиленовых групп может вызвать частичную кристаллизацию, отрицательно влияющую на

эластические свойства резин на основе этих полимеров. Образование больших блоков из пропиленовых групп ухудшает механические и эластические свойства вулканизатов. Двойные сополимеры этилена и пропилена полностью насыщены и не вулканизуются обычными серными вулканизующими системами.

Для получения полимеров, способных вулканизоваться серой, этилен и пропилен сополимеризуют с диеновым мономером, получая тройные этиленпропиленовые каучуки. В качестве третьих мономеров используют несопряженные линейные и циклические диены, из которых наибольшее применение нашли дициклопентадиен, этилиденнорборнен, гексадиен-1,4, циклооктадиен-1,5:

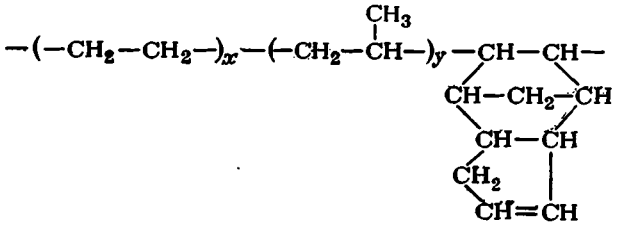


дициклопентадиен



этилиденнорборнен

В процессе полимеризации несопряженные диены, как правило, расходуют одну двойную связь, при этом образуются полимеры с полностью насыщенной основной цепью и непредельностью в боковых цепях:



Для получения тройного этиленпропиленового каучука используются те же системы полимеризации, что и для двойного сополимера. В СССР двойные этиленпропиленовые каучуки получили название СКЭП, а тройные — СКЭПТ.

Содержание третьего мономера в полимере составляет 0,3—2% (мол.). С увеличением содержания непредельности в полимере возрастает скорость вулканизации и прочность вулканизатов. Для обеспечения возможности получения оптимальной вулканизационной структуры при серной вулканизации важно получать полимеры с равномерным распределением третьего мономера в цепи, что существенно зависит от его природы. Наибольшую скорость вулканизации и получение вулканизатов с наилучшим комплексом свойств обеспечивает применение этилиденнорборнена, стоимость которого, однако, довольно высока, что отражается на экономиче-

ских показателях каучука. Экономически выгоден, а потому широко применяется дициклопентадиен. Однако тройные сополимеры с ним характеризуются медленной серной вулканизацией. Выпускаются полимеры, различающиеся по средней молекулярной массе и соответственно вязкости.

В СССР выпускают СКЭП и СКЭПТ с вязкостью по Муни при 100 °С от 30 до 80 усл. ед. (соответственно обозначающиеся СКЭП-30, СКЭП-40, СКЭПТ-30, СКЭПТ-50, СКЭПТ-80 и т. д.). Каучуки с этилиденнорборненом в качестве третьего мономера имеют обозначение СКЭПТ-Э-40, СКЭПТ-Э-50 и т. д.

Средняя *М* этиленпропиленовых каучуков 80—250 тыс. В состав технического каучука входят остатки катализаторов (максимальное содержание золы 0,5%, в том числе ванадия не более 0,01%, меди — 0,0004%, железа — 0,01%), а также специально введенные противостарители. Содержание противостарителей в предельных каучуках около 0,2%, а в непредельных 0,3—0,5%. В полимерах могут содержаться некоторые вещества, облегчающие технологические процессы полимеризации и выделения (антиагломераторы — соли жирных кислот), экстрагируемые спиртотолуольной смесью.

Могут выпускаться маслонаполненные этиленпропиленовые каучуки с содержанием масла до 50 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Физические свойства. Физические свойства этиленпропиленовых каучуков зависят от соотношения в полимере этилена и пропилена и практически не зависят от наличия третьего мономера. Выпускаемые промышленные каучуки содержат 30—40% пропилена и являются полностью аморфными полимерами, не кристаллизующимися ни при хранении, ни при деформации. Некоторые физические свойства этиленпропиленовых каучуков приведены ниже:

Плотность, кг/м³	850—870	Диэлектрическая проницаемость	2,1—2,2
Температура стеклования, °С	—58÷ —65	Тангенс угла диэлектрических потерь	$1 \cdot 10^{-3}$—$2 \cdot 10^{-3}$
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·м	10^{14}	Параметр растворимости, $(МДж/м^3)^{1/2}$	16,4

Каучуки хорошо растворимы в ароматических и алифатических углеводородах, а также в хлороформе и четыреххлористом углероде.

Технологические свойства. Большое влияние на обрабатываемость этиленпропиленовых каучуков оказывают их пластоэластические свойства, которые зависят от средней М и ММР. Эти каучуки устойчивы при механической и термоокислительной пластикации. Полимеры с вязкостью по Мунн 30—70 усл. ед. вполне удовлетворительно смешиваются с ингредиентами на обычном смесительном оборудовании. При вязкости полимера по Муии больше 80 усл. ед.

наблюдаются трудности при изготовлении смесей на вальцах. Резиновые смеси обладают хорошей формуемостью. Вследствие высокой термопластичности каучука формованные заготовки хорошо сохраняют форму.

Непредельные каучуки по сравнению с предельными характеризуются несколько лучшими технологическими свойствами, что объясняется их некоторой разветвленностью и наличием геля. Каучуки обладают способностью к высокому наполнению пластификаторами и техническим углеродом.

Существенным недостатком технологических свойств этиленпропиленовых каучуков является их низкая клейкость, что затрудняет изготовление многослойных изделий. Этот недостаток лишь в незначительной степени может быть устранен технологическими способами и подбором состава рецептуры резиновых смесей.

Вулканизация. Двойные сополимеры, не имеющие двойных связей в полимере, могут образовывать пространственные трехмерные структуры в процессе радикальной перекисной вулканизации с применением в качестве вулканизующих соединений органических перекисей, как самостоятельно, так и в комбинации с 10—15% серы (считая на взятую перекись). Основными перекисями, применяемыми для вулканизации, являются перекиси бензоила, дикумила и дитретбутилперекись. Для обеспечения высокой скорости перекисной вулканизации получают сополимеры с небольшим содержанием [0,3—0,6% (мол.)] двойных связей (каучук СКЭП-2).

Вулканизация осуществляется при 150—180 °С в течение 10—60 мин. Тройные сополимеры СКЭПТ вулканизуются обычными методами с применением серы, ускорителей высокой активности и активаторов. Температура и продолжительность вулканизации такие же, как у СКЭП. Вид третьего мономера оказывает существенное влияние на скорость вулканизации.

Для определения свойств вулканизатов этиленпропиленовых каучуков применяют стандартные смеси следующего состава (масс. ч.):

	СКЭП	СКЭПТ		СКЭП	СКЭПТ
Каучук	100,0	100,0	Меркаптобензтиазол	—	0,5
Сера	0,40	2,0	Оксид цинка	3,0	5,0
Перекись дикумила	3,0	—	Стеариновая кислота	—	1,0
Тетраметилтиурамдисульфид	—	1,5	Технический углерод ПМ-75	50,0	50,0

Смеси готовят на лабораторных вальцах при температуре валков 55—65 °С. Продолжительность смешения 25 мин для смесей на основе СКЭП и 30 мин для смесей на основе СКЭПТ.

При температуре 151±1 °С вулканизуют резиновые смеси на основе СКЭПТ в течение 20—30 мин и на основе СКЭП в течение 30—60 мин.

Вулканизаты стандартных смесей должны иметь следующие характеристики:

	СКЭП-30	СКЭП-60	СКЭПТ-30	СКЭПТ-70
Прочность при растяженнн, (МПа), ие менее	18	22	18	22
Относнтельное удлнненне, %, не менее	400	400	350	350
Остаточное удлнненне, %, не более	24	20	35	28
Эластичность по отскоку, %, не менее	40	44	36	40

Свойства вулканизатов. Ненаполненные вулканизаты СКЭП и СКЭПТ, подобно вулканизатам большинства некристаллизующихся каучуков, имеют низкие механические свойства (прочность при растяжении составляет 2—3 МПа). Для получения технически ценных вулканизатов в резиновые смеси вводят усиливающие наполнители. Полная насыщенность основной цепи определяет высокую стойкость резин на основе СКЭП и СКЭПТ к озонному и тепловому старению, а также к действию агрессивных сред (кислот и оснований) при сохраиении хороших прочностных и эластических свойств. Повышенная стойкость к набуханию в воде и отличные диэлектрические свойства представляют несомненный интерес для использования резин в кабельной и электротехнической промышленностях. Резины на основе СКЭП имеют несколько более высокую стойкость к тепловому старению и накоплению остаточной деформации при сжатии при повышенных температурах по сравнению с резинами на основе СКЭПТ.

СКЭПТ хорошо совулканизуется с бутилкаучуком, улучшая технологические свойства, тепло- и морозостойкость резиновых смесей и резин на его основе.

Добавление до 30 масс. ч. СКЭПТ к высоконепредельным каучукам (НК, СКИ-3, СКН, СКС) приводит к существенному повышению стойкости резин на их основе к озонному растрескиванию, однако при этом значительно снижаются их прочиостные свойства из-за плохой совулканизации каучуков.

Существенным недостатком резин на основе этиленпропиленовых каучуков является их малая прочность связи с металлами и тканями.

Применение. Резины на основе СКЭП и СКЭПТ находят широкое применение при изготовлении изделий, эксплуатирующихся в агрессивных средах в условиях высоких температур (до 150 °С). Их используют в производстве прорезиненных тканей, рукавов, теплостойких конвейерных лент, формовых и неформовых деталей машин, изоляции кабелей.

Расширению областей применения этиленпропиленовых каучуков препятствует малая конфекционная клейкость смесей на их основе, замедленная вулканизация, ограниченная совместимость с другими каучуками, малая прочность связи с металлами и тканями.

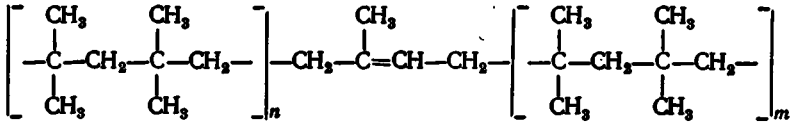
БУТИЛКАУЧУК

Бутилкаучук (БК) — продукт совместной полимеризации изобутилена и изопрена. Соотношение изопрена и изобутилена определяет непредельность полимера. Под непредельностью БК понимается выраженное в % (мол.) количество изопреновых звеньев, приходящихся на 100 звеньев сополимера.

Практически непредельность БК колеблется от 0,6 до 2,5% (мол.), что составляет от 1 до 5% непредельности НК. В отдельных случаях выпускают каучуки и с более высокой непредельностью.

Полимеризацию смеси изобутилена и изопрена проводят в жидкой фазе при температуре около —100 °С. Катализаторами полимеризации служат фтористый бор, хлористый алюминий и др.

Структурная формула бутилкаучука:



В полимерах не наблюдается правильного чередования изопреновых групп с изобутиленовыми. Молекулярная масса БК 200—400 тыс. при относительно широком ММР ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 2{,}5$—3).

Химические свойства БК определяются его малой непредельностью и наличием четвертичных атомов углерода в цепи полимера. Вследствие малой непредельности БК стоек к действию кислорода, озона и многих окислителей. По стойкости к озонному растрескиванию он несколько уступает этиленпропиленовым каучукам, не имеющим двойных связей в основной цепи. **Озоностойкость** БК возрастает с уменьшением ненасыщенности.

Выпускают БК нескольких марок, отличающихся по непредельности и *М*, а следовательно, и по вязкости. В обозначениях марок БК указана его непредельность и вязкость по Муни, а также вид противостарителя, введенного в каучук. Например, БК-1040Т — это марка бутилкаучука с непредельностью 1,0% (мол.), вязкостью по Муни 40, заправленного темнеющим (*Т*) противостарителем фенил-β-иафтиламином; БК-2045Н — марка бутилкаучука с непредельностью 2,0% (мол.), вязкостью по Муни 45, заправленного нетемнеющим (*Н*) противостарителем 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенолом). Выпускаются БК специальных марок с повышеиными диэлектрическими свойствами для кабельной промышленности, обозначаемые индексом Д и содержащие меньшее по сравнению с обычными марками количество водорастворимых веществ. Характеристики БК некоторых марок представлены ниже:

	БК-0845ТД	БК-1030Т	БК-1675Т	БК-2045Н	БК-2055ТД
Непредельность, % (мол.) . . .	0,8±0,2	1,0±0,2	1,6±0,2	2,0±0,2	2,0±0,2
Вязкость по Муни при 100 °С . . .	45±4	32±5	75±5	45±4	55±5
Содержанне, %					
золы, не более (в том чнсле водораство-рнмой) . .	0,35 (0,05)	0,4	0,4	0,4	0,35 (0,05)
летучнх прн 105 °С, не более . . .	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1
железа, не более	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
медн, не более	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
стеарата кальция	1,2	1,5	1,2	1,2	1,2
противостарителя . . .	0,1—0,3	0,1—0,3	0,1—0,3	0,3—0,5	0,1—0,3

Физические свойства. Процесс кристаллизации БК протекает очень медленно, несмотря на относительно высокую регулярность молекулярных цепей. Основная особенность кристаллизации резин на основе БК — чрезвычайно сильное влияние на нее напряжения, приводящее к тому, что при растяжении свыше 400% кристаллизация наблюдается при комнатной и более высокой температурах и сопровождается сильным выделением тепла.

Ниже приведены основные физические свойства БК:

Плотность, кг/м³	910
Температура стеклованя, °С . . .	От —67 до —70
Удельное объемное электрнческое сопротивление при 20—75 °С, Ом·м	10^{14}
Диэлектрнческая проницаемость . .	2,3
Тангенс угла днэлектрнческих потерь при частоте 1 кГц—1300 МГц . .	$4 \cdot 10^{-4}$—$9 \cdot 10^{-4}$
Параметр растворнмости, $(МДж/м^3)^{1/2}$	16,6

Бутилкаучук имеет высокие диэлектрические свойства, которые не меняются даже в очень влажной среде в силу малой сорбции каучуком воды (сорбционная способность БК в 3—4 раза меньше сорбционной способности НК).

Бутилкаучук хорошо растворяется в углеводородах, причем лучше в алифатических, чем в ароматических, хлороформе, четыреххлористом углероде.

Особенностью БК является низкая газопроницаемость, которая связана с малой гибкостью молекулярных цепей полимера и высокой плотностью их упаковки. *Коэффициент газопроницаемости* k_v выражается объемом газа при нормальных условиях, прошедшего в единицу времени через площадь мембраны толщиной в единицу длины при единичной разности давлений газа. Ниже представлены коэффициенты газопроницаемости некоторых каучуков при 20 °С для различных газов ($k_v \cdot 10^{18}$, $м^2/с \cdot Па$):

Каучук	N_2	O_2	H_2	CO_2
Изопреновый	57	154	335	950
Бутадиеновый (СКБ)	37	115	261	970
Бутадиен-стирольный (СКС-30)	38	103	244	1120
Бутадиен-нитрильный (СКН-18)	7	26	88	305
Хлоропреновый	7	24	79	148
Бутилкаучук	2,4	9,6	53	52

Технологические свойства. Бутилкаучук при механической обработке пластицируется очень незначительно. Смеси на его основе можно готовить на обычном оборудовании, применяемом в резиновой промышленности (вальцы, закрытые резиносмесители). Они довольно легко поддаются формованию, имеют удовлетворительную конфекционную клейкость. Существенным недостатком БК является его малая термопластичность, которая определяет высокую хладотекучесть полимера и смесей. Формованные заготовки плохо сохраняют форму вследствие малой каркасности.

Для улучшения технологических свойств резиновые смеси подвергают высокотемпературной обработке, вследствие чего уменьшается течение смесей в холодном состоянии и повышается их прочность, а также улучшаются физико-механические свойства вулканизатов: напряжения при деформации, эластичность, износостойкость и удельное электрическое сопротивление.

Термообработка смесей проводится двумя путями:

1) маточные смеси, состоящие из БК и технического углерода, прогревают в котле паром при температуре 160 °С в течение 30 мин с последующим вальцеванием в течение 5 мин;

2) каучук смешивают с наполнителем в резиносмесителе при высокой температуре в течение 15—20 мин; температура смешения изменяется в зависимости от типа наполнителя, но обычно колеблется в пределах 175—230 °С (для технического углерода марки ДГ-100 — 230 °С, для марки ПМ-70 — 190 °С).

После такой обработки смесь охлаждают до 95—105 °С для предотвращения образования пор, а затем в нее вводят остальные ингредиенты. Повысить эффективность высокотемпературной обработки при одновременном уменьшении ее длительности можно путем введения специальных структурирующих агентов, улучшающих взаимодействие полимера с наполнителем, типа дибенз-*п*-хинондиоксима или N,4-динитрозо-N-метиланилина (эластопара). Последний значительно снижает внутреинее трение вулканизатов.

Бутилкаучук плохо совулканизуется с непредельными каучуками, даже их незначительные примеси приводят к резкому замедлению вулканизации и снижению механических свойств резин. По этой причине приготовление смесей на основе БК необходимо проводить на специально выделенных агрегатах или на оборудовании, тщательно очищенном после переработки на нем непредельных каучуков.

Вулканизация. Вулканизация БК вследствие его малой непредельности является длительным процессом. Величина непредельности резко отражается на скорости вулканизации смесей. Уста-

новлено, что при повышении непредельности БК от 0,8 до 2% (в % от непредельности НК) скорость вулканизации возрастает почти в четыре раза.

Максимальное содержание серы, присоединяющейся к БК, составляет 0,6—0,72%, причем даже при полном насыщении двойных связей образуются эластичные резины.

В смесях с БК эффективны только ускорители высокой активности, такие как тетраметилтиурамдисульфид, дибутилдитиокарбамат цинка, меркаптобензтиазол совместно с тетраметилтиурамдисульфидом.

Температура вулканизации смесей на основе БК 150—200 °С; при более низких температурах прочность получающихся вулканизатов резко снижается.

Для повышения стойкости резин к старению при повышенной температуре широко применяется вулканизация алкилфенолформальдегидными смолами. В этом случае в качестве активаторов используют хлорсодержащие полимеры — полихлоропрен или хлорсульфированный полиэтилен, а также хлориды металлов. Для получения термостойких вулканизатов возможна вулканизация смесей на основе БК динитрозосоединениями или *п*-хинондиоксимом.

Бутилкаучук совершенно несовулканизуется с высоконепредельными каучуками, за исключением полихлоропрена.

Ненаполненные вулканизаты БК, ввиду его способности кристаллизоваться при деформации, обладают достаточно высокими механическими свойствами. При введении усиливающих наполнителей существенного повышения прочности не происходит, однако увеличиваются напряжение при деформации; сопротивление раздиру и истиранию.

Рецептура стандартной резиновой смеси на основе БК приведена ниже:

	Содержание, масс. ч.		Содержание, масс. ч.
Каучук	100	Оксид цинка	5,0
Сера	2,0	Стеарновая кислота	3,0
Меркаптобензтиазол	0,65	Технический углерод ДГ-100	50,0
Тетраметилтиурамдисульфид	1,3		

Смеси готовят на лабораторных вальцах при температуре валков 40—50 °С. Продолжительность смешения 30 мин. Вулканизацию проводят при температуре 143±1 °С в течение 30—50 мин. Вулканизаты стандартных смесей должны иметь следующие характеристики:

	БК-1030Т	БК-1645Т	БК-1675Т	БК-2055Т
Прочность при растяжении, МПа, не менее	17	18	19,5	18
Напряжение при удлинении 400%, МПа, не менее	—	—	8	7,5
Относительное удлинение, %, не менее	700	600	600	600
Остаточное удлинение, %, не более	70	60	60	65

Для увеличения скорости вулканизации, улучшения адгезионных свойств и совместимости с другими каучуками, а также для повышения стойкости БК к тепловому старению и износостойкости БК подвергают галогенированию.

При галогенировании (хлорировании и бромировании) происходит присоединение атомов галогенов главным образом в α-положении к двойным связям изопреновых звеньев, благодаря чему аллильные атомы галогенов очень подвижны и существенно ускоряют вулканизацию. Поэтому галогенированные каучуки способны совулканизоваться с непредельными каучуками.

Свойства вулканизатов. Резины на основе БК обладают высокой тепло- и озоностойкостью, газонепроницаемостью, стойкостью к агрессивным средам и набуханию в воде, высокими диэлектрическими свойствами. Поэтому они применяются при производстве ездовых камер для автомобильных шин, варочных камер и диафрагм форматоров-вулканизаторов, прорезиненных тканей, теплостойких транспортерных лент и рукавов, а также в кабельной промышленности для изоляции проводов и кабелей. Резины, не содержащие физиологически вредных веществ, применяются в медицинской и пищевой промышленности. Существенным недостатком их является малая эластичность (эластичность по отскоку 8—10% при 20 °С), высокие гистерезисные потери при динамических воздействиях, низкая адгезия к металлу.

Из хлорированного (содержание хлора 1,1—1,3%) или бромированного (содержание брома 2—3%) БК приготовляют промежуточные и клеевые прослойки многослойных резиновых изделий, а также клеи для крепления резин на основе БК к металлу.

ПОЛИИЗОБУТИЛЕН

Полиизобутилены (ПИБ) — высокомолекулярные соединения, не содержащие двойных связей. Способы их получения аналогичны способам получения БК.

Техническую ценность для резиновой промышленности представляют полимеры с числом звеньев мономера свыше 2000, обладающие эластическими свойствами.

Характеристикой свойств ПИБ служит молекулярная масса. В промышленности выпускается ПИБ следующих марок:

Марка	Молекулярная масса
П-200	225000—175000
П-155	175000—135000
П-118	135000—100000
П-85	100000—70000
П-20 (жидкий)	25000—15000

Содержание золы в полимере допускается не более 0,15%, содержание летучих веществ для П-200, П-155, П-118 — не более 1%, для П-85 — не более 1,5%.

Полиизобутилены — неразветвленные полимеры регулярного строения. Вследствие отсутствия непредельности они проявляют бо́льшую химическую инертность.

При обычной температуре ПИБ в течение длительного времени выдерживает действие перекиси водорода, азотной и хлорсульфоновой кислот, озона, кислорода. Сильное разрушение наблюдается при нагревании ПИБ до 120—130 °С в присутствии кислорода воздуха. Ультрафиолетовое излучение ускоряет деструкцию полимера.

Высокомолекулярные ПИБ представляют собой упругую массу белого цвета, прозрачную в тонких пленках, без запаха. Они сохраняют эластические свойства при температурах от —50 до 100 °С. При нагреваиии выше 100 °С ПИБ теряют эластические свойства и становятся пластичиыми; при 180—200 °С легко формуются, растворяются ПИБ в тех же растворителях, что и БК.

Некоторые физические свойства высокомолекулярных ПИБ приведеиы иижe:

Плотность, кг/м^3	930
Температура стеклования, °С	—65÷ —77
Температура разложения, °С	~350
Коэффициент преломления	1,55
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10^{14}
Диэлектрическая проницаемость при 60—1000 Гц	2,2—2,4
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 60—10^{10} Гц	0,0002—0,0005
Пробивное напряжение, кВ/мм	16—20

Существенным недостатком высокомолекулярных ПИБ является их текучесть под действием постоянной нагрузки: так, нанесеиный иа ткань ПИБ может течь на изгибах. При растяжении ПИБ нагреваются, а при сокращении охлаждаются. В нерастянутом состоянии имеют аморфиую структуру, при растяжении — кристаллическую.

Под действием рассеянного света полиизобутилены не изменяются, прямые же солнечные лучи вызывают деполимеризацию, что является причиной снижеиия прочности полимера и появлеиия липкости. Светостойкость полиизобутиленов увеличивается при добавлении красителей, наполнителей, воска и дибутилдиоксидифенилсульфида.

При введении технического углерода прочность ПИБ увеличивается, относительное удлинение снижается:

	Содержание технического углерода ДГ-100, масс. ч.				
	0	5	10	25	50
Прочность при растяжении, МПа	6	7	8,5	9,5	10,5
Относительное удлинение, %	1000	950	900	790	730
Остаточное удлинение, %	4	5	6	9	14
Эластичность по отскоку, %	12	11	10	9	8
Твердость по ТМ-2	35	35	39	43	45

Полиизобутилен можно обрабатывать на обычном оборудовании, применяемом для обработки каучуков. Пластикация полиизобутилена при 130 °С и выше почти не вызывает изменения его прочности и вязкости растворов его в бензине, пластикация же при температуре ниже 100 °С сопровождается значительной деструкцией полимера и вызывает резкое уменьшение вязкости растворов.

Пластификаторы вызывают понижение прочности ПИБ. Только рубракс при содержании до 10 масс. ч. на 100 масс. ч. ПИБ не ухудшает его свойств.

С натуральным, бутадиенстирольным и этиленпропиленовым каучуками ПИБ смешивается во всех отношениях.

Вулканизаты смесей ПИБ с каучуками более стойки при частотных деформациях, чем сам ПИБ.

Полиизобутилен используется в промышлеииости для получения антикоррозионных покрытий, а также для выработки технических изделий и тканей, стойких к действию химических веществ. Его применяют (совместно с иатуральным или бутадиен-стирольным каучуком) для изоляции кабелей. Особенно полезно введение ПИБ в регенератные смеси, которым он придает хорошие эластические свойства и формуемость при вулканизации. На основе ПИБ, совмещенного с минеральным маслом и порошкообразными наполнителями, готовят невысыхающие замазки и другие составы для герметизации.

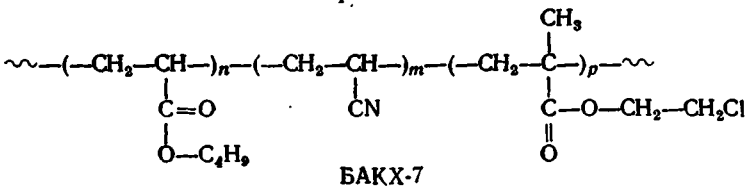
Низкомолекулярные ПИБ применяются как загустители для изготовления минеральных смазочных масел, используются в качестве жидких диэлектриков, являются составными частями клеев, антикоррозионных покрытий и др.

АКРИЛАТНЫЕ КАУЧУКИ

Акрилатные каучуки являются сополимерами некоторых эфиров акриловой или метакриловой кислот с нитрилом акриловой кислоты и некоторыми другими виниловыми мономерами, получаемыми эмульсионной полимеризацией.

При сополимеризации смешанных мономеров получаются аморфные полимеры с полностью насыщенной осиовной цепью.

В СССР выпускают каучук БАК-12 — сополимер бутилакрилата с нитрилом акриловой кислоты в соотношении 88 : 12 и БАКХ-7 — сополимер бутилакрилата, нитрила акриловой кислоты (9—12%) и β-хлорэтилметакрилата (5—7%). Получают также сополимеры этилакрилата, этоксиэтилакрилата и β-хлорэтилметакрилата в соотношении 63 : 32 : 5 (ЭАКХ). Распределение мономерных единиц в цепи полимера статистическое:



БАКХ-7

Некоторые свойства выпускаемых полимеров приведены ниже:

Молекулярная масса	700—1700
Плотность, кг/м³	1020—1050
Температура стеклования, °С	—32÷ —35
Вязкость по Муни при 100 °С, усл. ед.	25—40

Полимеры обладают высокой газонепроницаемостью. Ввиду склонности акрилатных каучуков к механической деструкции при обработке на холодных вальцах, рекомендуется проводить смешение с ингредиентами при температуре около 70 °С. Каучуки хорошо смешиваются с ингредиентами, но до введения наполнителя сильно прилипают к оборудованию при обработке, вследствие чего температуру смесей при формовании необходимо поддерживать в узких пределах. Наилучшим комплексом технологических свойств обладает полимер типа ЭАКХ с повышенной вязкостью полимера по Муни (38—45 усл. ед.).

Для получения вулканизатов с достаточно высокими физико-механическими показателями необходимо применять активные наполнители. Предпочтительнее использовать щелочные или нейтральные наполнители, ускоряющие процесс структурирования.

Для вулканизации полностью насыщенных акрилатных каучуков можно применять органические перекиси, однако чаще используют структурирование вследствие гидролиза эфирных групп. Вулканизующими агентами могут быть аминные соединения в сочетании с серой — триэтилентетрамин, дистеарат- или диацетатгексаметилендиамин, а также алкилфенолформальдегидные смолы вместе с некоторыми хлоридами металлов, гидроксиды двухвалентных металлов.

Акрилатные каучуки типа БАКХ-7 и ЭАКХ, содержащие высокоактивные функциональные группы (способные к отщеплению атомов хлора), вулканизуют мылами жирных кислот (3—6 масс. ч. стеарата калия) в сочетании с серой (0,3—1 масс. ч.).

Рекомендуемые рецептуры смесей приведены ниже:

	Содержание, масс. ч.	
	рецепт I	рецепт II
Каучук	100	100
Сера	—	0,5
Триэтилентетрамин	—	2,0
Алкилфенолформальдегидная смола	2,0	—
Хлорное железо	2,0	—
Стеариновая кислота	1,0	1,0
Технический углерод ПМ-75	50,0	50,0

Вулканизацию смесей проводят при 150 °С в течение 30—80 мин.

После вулканизации щелочными солями жирных кислот в прессе рекомендуется термостатировать полученные резины при 150 °С в течение 24 ч.

Вулканизаты на основе бутилакрилатных каучуков, полученные по рекомендуемой рецептуре, должны иметь следующие характеристики:

Прочность при растяжении, МПа, не менее	10
Относительное удлинение, %, не менее	280
Остаточное удлинение, %, не более	50
После нагревания на воздухе при 150 °С в течение 3 сут	
Прочность при растяжении, МПа, не менее	9
Относительное удлинение, %, не менее	150

Вследствие отсутствия двойных связей в основной цепи полимера акрилатные каучуки устойчивы к действию озона и кислорода. По устойчивости к высокой температуре резины на основе акрилатных каучуков превосходят резины на основе большинства синтетических каучуков (за исключением фторкаучука и силиконовых). Их можно достаточно длительно применять при температурах 180—200 °С.

Наличие полярных сложноэфирных и нитрильных групп обусловливает высокую стойкость резин к набуханию в углеводородных маслах при повышенных температурах, в том числе и маслах, содержащих серу, широко используемых в автомобильной промышленности.

Наибольшей стойкостью к набуханию в смеси бензин — бензол (3 : 1) характеризуются резины на основе ЭАКХ (30%) и резины на основе БАК-55 (80%).

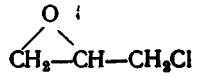
Существенным недостатком акрилатных каучуков является большая продолжительность вулканизации, высокая адгезия к металлу форм при вулканизации, а также низкая морозостойкость.

Комплекс ценных технических свойств определяет довольно широкое использование резин на основе акрилатных каучуков в автомобильной промышленности в качестве маслостойких уплотнителей для работы при повышенных температурах.

В некоторых случаях они применяются в электротехнической промышленности и промышленности строительных материалов.

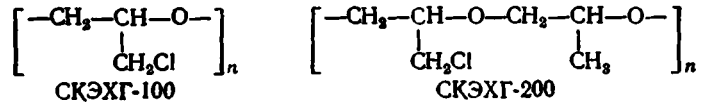
ЭПИХЛОРГИДРИНОВЫЕ КАУЧУКИ

Эпихлоргидриновые каучуки получают растворной полимеризацией эпихлоргидрина



или сополимеризацией его с окисью пропилена в различных соотношениях. Получающиеся полимеры имеют линейное строение и благодаря наличию кислородного эфирного мостика в основной молекулярной цепи обладают достаточно высокой гибкостью макромолекул, ограниченную, однако, наличием сильно полярных атомов хлора.

Выпускаются каучуки: СКЭХГ-100 — гомополимер эпихлоргидрина и СКЭХГ-200 — сополимер эпихлоргидрина и окиси пропилена в соотношении, близком 1 : 1:



СКЭХГ-100 СКЭХГ-200

Полимеры имеют довольно высокую плотность: СКЭХГ-100 — 1360 кг/м³, СКЭХГ-200 — 1270 кг/м³. Температура стеклования СКЭХГ-100 — 28 °С, СКЭХГ-200 — 42 °С. Содержание хлора в СКЭХГ-100 — 35—38%. Каучуки аморфны и не кристаллизуются при растяжении.

Для получения высокопрочных вулканизатов необходимо введение в резиновые смеси активных наполнителей.

Эпихлоргидриновые каучуки характеризуются вполне удовлетворительными технологическими свойствами, хорошо перерабатываются на обычном оборудовании резинового производства, легко смешиваются с ингредиентами.

Поскольку двойные связи в эпихлоргидриновом каучуке отсутствуют, вулканизация может осуществляться за счет имеющихся в полимерной цепи хлорметильных групп, которые могут реагировать с аминами, тиомочевиной и ее производными, некоторыми оксидами металлов. Поскольку процесс вулканизации эпихлоргидринового каучука сопровождается отщеплением хлора от хлорметиленовых групп, необходимо присутствие оксидов металлов, играющих роль акцептора хлористого водорода.

Рекомендованная рецептура смеси (масс. ч.) на основе эпихлоргидриновых каучуков приведена ниже:

	Содержание, масс. ч.
Каучук	100
Этилентномочевина	2
Оксид цинка	5
Оксид магния	2
Технический углерод ПМ-75	50
Стеарат цинка	1

Вулканизацию проводят при температуре 150 °С в течение 40—60 мин.

Вулканизаты должны иметь следующие характеристики:

	СКЭХГ-100	СКЭХГ-200
Прочность при растяжении, МПа, не менее	18	17
Относительное удлинение, %, не менее	400	450
Остаточное удлинение, %, не более	25	25
Эластичность по отскоку, %	10	20
Накопление остаточной деформации при сжатии на 20% при 100 °С через 24 ч, %, не более	20	15

Благодаря полной насыщенности молекулярных цепей каучука резины на его основе характеризуются высокой озоностойкостью, стойкостью к действию света и термическому старению (до 135 °С). Наличие полярных групп в полимере определяет их высокую масло- и бензостойкость. Высокое содержание хлора в полимере делает резины негорючими. По газонепроницаемости они практически не уступают резинам на основе бутилкаучука. СКЭХГ обеспечивают высокую адгезию резин к металлам.

Недостатком резин на основе эпихлоргидриновых каучуков является их сравнительно невысокая морозостойкость и высокая плотность.

Благодаря отличному комплексу свойств эпихлоргидриновые каучуки применяются в производстве прокладок для масляных баков, для изготовления рукавов, уплотнительных колец, покрытий и других изделий.

ПОЛИСУЛЬФИДНЫЕ КАУЧУКИ

Полисульфидные каучуки, известные под названием тиоколов, получают в результате поликонденсации полисульфидов щелочных металлов и дигалогенидов углеводородов, эфиров и других соединений. Для получения тиоколов наиболее доступными хлорпроизводными являются симметричный дихлорэтан, дихлоргидрин глицерина, β,β′-дихлордиэтиловый эфир, дихлорэтилформаль и др. При поликонденсации образуются полимеры с активными концевыми функциональными группами:

$$\sim\!\sim\!-(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-S-S-)_n-\sim\!\sim\!-SH$$

В зависимости от М выпускают жидкие тиоколы (с М 1—4 тыс.) и твердые (с М 200—500 тыс.). Из твердых каучуков наибольшее распространение получил тиокол ДА, полученный из дихлордиэтилового эфира. Некоторые характеристики каучука приведены ниже:

Плотность, кг/м³	1370	Параметр растворимости $(МДж/м^3)^{1/2}$	18,4—19,2
Температура стеклования, °С	—43		
Содержание серы, %	~47		

Благодаря большому содержанию серы тиоколы полярны.

Твердые тиоколы относительно легко смешиваются с техническим углеродом и другими ингредиентами на обычном оборудовании, применяемом в производстве резиновых изделий. При повышении температуры смешения и формования могут выделяться слезоточивые газы. Добавка в резиновые смеси при переработке дибензтиазолилдисульфида, дифенилгуанидина приводит к обратимому разрыву полисульфидных связей в макромолекулах полимера, снижению М и улучшению формуемости резиновых смесей.

Тиоколы совмещаются с хлоропреновыми, БНК и другими полярными каучуками. Небольшие добавки НК улучшают обработку резиновых смесей на основе тиоколов, имеющих малую клейкость.

Благодаря наличию концевых активных функциональных групп, тиоколы могут вулканизоваться оксидами цинка, магния и некоторыми другими при температуре 135—145 °С. Для оценки свойств вулканизатов применяют смесь следующего состава:

	Содержание, масс. ч.
Тиокол ДА	100
Оксид цинка	10
Технический углерод	
ДГ-100	20
ПМ-15	30
Стеариновая кислота	1

Вулканизаты должны иметь следующие характеристики.

Прочность при растяжении, МПа, не менее	3,5
Относительное удлинение, %, не менее	250
Остаточное удлинение, %, не более	24

Вследствие полной насыщенности молекулярных цепей каучука резины на основе тиокола характеризуются высокой свето-, озоно- и погодостойкостью. Они устойчивы к набуханию в бензине и углеводородных маслах. По газонепроницаемости превосходят бутилкаучук.

Недостатками резин на основе твердых тиоколов являются их очень малая эластичность, плохая морозостойкость, высокая плотность; твердые тиоколы используются для изготовления маслобензостойких рукавов, прокладок и некоторых других изделий. Они также применяются для повышения маслобензостойкости и улучшения технологических свойств смесей на основе БНК.

Жидкие тиоколы, составляющие основную массу (80%) выпускаемых полисульфидных полимеров, способны к вулканизации при низкой температуре за счет окисления концевых тиольных групп в присутствии неорганических окислителей (MnO_2, PbO_2 и др.).

Благодаря способности к вулканизации при низких температурах практически без усадки и высокой стойкости к набуханию в углеводородах жидкие тиоколы находят широкое применение в качестве основы для герметиков, используемых в авиационной, судостроительной и других отраслях промышленности, а также в строительстве.

ФТОРКАУЧУКИ

Необходимость создания эластичных материалов, выдерживающих низкие и высокие температуры, обладающих стойкостью к различным коррозионным средам, радиации, озону и атмосферным воздействиям обусловила исследования в области синтеза высоко-

полимеров, содержащих в своем составе фосфор, азот, бор, фтор и другие элементы. Наиболее широкое промышленное применение получили фторсодержащие высокомолекулярные полимеры. Атом фтора, заменяющий атом водорода в алифатической углеводородной цепи, обусловливает очень высокие термическую и химическую стабильность полимера. Такие необычные свойства фторполимеров зависят от внутриатомных и межмолекулярных сил, размеров молекул и стерических факторов.

Энергия связи внутримолекулярных сил между атомами C—F (от 394 до 504 кДж/моль) намного выше энергии связи C—Cl (от 277 до 306 кДж/моль) и существенно выше энергии связи C—C (~336 кДж/моль) в углеводородах. Наличие атомов фтора повышает энергию связи между фторированными атомами углерода (до 356 кДж/моль в перфторуглеродах и до 377 кДж/моль в политетрафторэтилене).

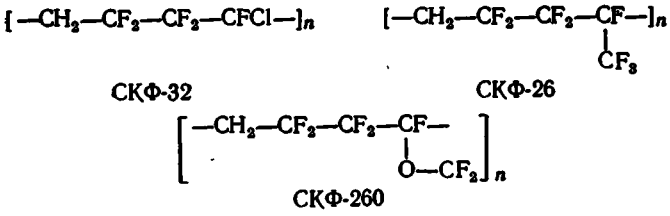
Радиус атома фтора (0,64 Å) мал по сравнению с радиусами атомов других галогенов (у Cl он равен 0,99 Å) и лишь немного меньше половины межатомного расстояния связи C—C в парафинах (1,54 Å). Благодаря этому могут существовать перфторуглероды, например политетрафторэтилен, где атомы фтора, плотно располагаясь вокруг атомов углерода, экранируют их.

Связь между углеродом и фтором хотя и полярна, но мало поляризуема. Более того, по мере накопления атомов фтора в молекуле ее полярность уменьшается. Одновременно уменьшается длина связи C—F (от 1,42 Å в монофторидах до 1,35 Å в полифторидах) и увеличивается ее энергия на 33—42 кДж/моль. Энергия связи C—F весьма велика (498 кДж/моль), вследствие чего перфторуглероды крайне устойчивы химически и термически.

Межмолекулярные связи Ван-дер-Ваальса значительно слабее, чем внутримолекулярные, но от них зависят как физические свойства полимера (вязкость, температура плавления, растворимость и адгезия), так и многие механические свойства (например, прочность и остаточные деформации). Значительные межмолекулярные взаимодействия и повышенное значение энергетического барьера свободного вращения вокруг простой углерод — углеродной связи (для $-CH_2-CF_2-$ 15,5 кДж/моль, для $-CH_2-CH_2-$ 11,8 кДж/моль) приводит к тому, что фторкаучуки значительно менее эластичны, чем другие каучуки.

Для получения фторкаучуков с различным комплексом свойств можно использовать разнообразные фторированные мономеры. Наибольшее применение находят полимеры фторолефинов, а также сополимеры фторолефинов с перфторвиниловыми эфирами. Фторкаучуки в основном получают методом эмульсионной полимеризации. В СССР выпускаются фторкаучуки нескольких видов: СКФ-32 — сополимер винилиденфторида и трихлорфторэтилена; СКФ-26 — сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена; СКФ-260 — сополимер винилиденфторида и перфторметилвинилового эфира и др.

Фторкаучуки СКФ — линейные предельные сополимеры, в цепи которых не наблюдается определенного чередования мономерных звеньев:



В технических каучуках допускается содержание влаги не более 0,5%, железа — не более 0,0007%. Каучуки должны иметь термостабильность (потерю массы после 3 ч прогрева при 300 °С для СКФ-26 и СКФ-260 и при 270 °С для СКФ-32) не более 0,4%. Молекулярная масса СКФ-32 — более 1 млн., СКФ-26 — более 250 тыс.

Физические свойства. Фторкаучуки являются аморфными полимерами. Для них характерна глобулярная структура. Некоторые физические характеристики фторкаучуков представлены ниже:

	СКФ-32	СКФ-26
Плотность, кг/м³	1820	1830
Температура стеклования, °С	—18	—22
Водопоглощение (24 ч при 20 °С), %	0,02	0
Удельное объемное электрическое сопротивление, ОМ·см	$2{,}5 \cdot 10^{10}$	$1{,}4 \cdot 10^{10}$
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,02	0,02
Температура начала разложения, °С	310—320	350—370
Параметр растворимости, $(МДж/м^3)^{1/2}$	19,9	19,9

Температура стеклования каучука СКФ-260 равна —38 °С. Полимеры растворяются в кетонах и сложных эфирах.

Технологические свойства. Фторкаучуки имеют высокую M, для них характерно сильное межмолекулярное взаимодействие и высокая вязкость по Муни при 70 °С — 110—145 усл. ед. При механической обработке каучуки не подвержены деструкции и их вязкость не меняется.

Несмотря на то, что фторкаучуки жесткие, они удовлетворительно вальцуются и сравнительно легко подрезаются на вальцах. Повышенная жесткость обусловливает возникновение больших распорных усилий и большого расхода энергии при смешении, поэтому величина загрузки фторкаучука на вальцы, по сравнению с обычными каучуками, должна быть значительно меньше. Для приготовления большой массы смеси необходимо специальное оборудование повышенной мощности, снабженное эффективным охлаждением. При повышенных (свыше 100 °С) температурах переработки смесей с активными наполнителями наблюдается существенное увеличение вязкости смесей, которое связывают с взаимодействием полимера с наполнителем, а также с разрушением

глобулярной структуры каучука под действием наполнителя. Дополнительное повышение вязкости смесей затрудняет процессы формования, которые проводят при температурах 70—90 °С. Необходимо иметь оборудование повышенной мощности. Для получения точных заготовок при формовании необходимо учитывать высокие значения усадки полимера при вальцевании и каландровании.

Вулканизация. Вулканизацию фторкаучуков можно осуществлять посредством органических перекисей и при действии на полимер ионизирующих излучений. Вулканизация фторкаучуков протекает по радикальному механизму, что связано с отрывом водорода от полимерной цепи и последующим взаимодействием полимерных радикалов.

Основным и наиболее распространенным способом вулканизации фторкаучуков является вулканизация диаминами и их функциональными производными. Предполагают, что под действием аминов происходит отщепление фтористого водорода с образованием двойных связей и последующее превращение их в поперечные при дальнейшем взаимодействии с диаминами (или их производными). Важнейшими вулканизующими агентами являются для СКФ-26 — бисфурфурилиденгексаметилендиимин; для СКФ-32 — внутрикомплексное соединение салицилальимин меди; для СКФ-260 — *м*-фенилендималеимид. Для связывания выделяющегося при вулканизации фтористого водорода в резиновые смеси вводят оксиды металлов.

Рецептуры (масс. ч.) стандартных резиновых смесей на основе фторкаучуков приведены ниже:

	СКФ-32	СКФ-26	СКФ-260
Каучук	100	100	100
Бисфурфурилиденгексаметилендиимин	—	5	—
Оксид магния	—	15	—
Салицилальимин меди	5	—	—
Оксид цинка	10	—	10
Технический углерод ПГМ-33	15	15	—
Перекись бензоила	—	—	3
Коллоидная кремнекислота У-333	—	—	30

Резиновые смеси готовят на лабораторных вальцах при температуре валков 35—40 °С для СКФ-260, 55±5 °С для СКФ-32 и 60—65 °С для СКФ-26. Продолжительность смешения 17—21 мин.

Вулканизация резин на основе фторкаучуков проводится в две стадии. На первой стадии формованные заготовки вулканизуют в прессе под давлением при температуре 151±3 °С, причем температура поднимается постепенно до температуры вулканизации в течение 15 мин. Продолжительность вулканизации при температуре 151 °С для резиновых смесей на основе СКФ-26 и СКФ-260 составляет 30 мин, а для смесей на основе СКФ-32 — 60 мин, после чего происходит охлаждение форм под давлением до температуры 30 °С. На первой стадии вулканизации, как правило, еще не происходит образования необходимой вулканизационной струк-

туры; вторая стадия — термостатирование в течение 24 ч при 200 °С. Температуру в воздушном термостате, куда помещают вулканизуемые изделия, повышают постепенно в течение 3 ч. При этом происходит окончательное образование вулканизационной структуры, причем важную роль играет процесс разрушения глобулярной структуры фторкаучука и превращение ее в фибриллярную. При термостатировании происходит также удаление летучих компонентов, образовавшихся в резине при вулканизации. Для резин на основе СКФ-32 термостатирование необязательно. Полученные по стандартным рецептурам резины на основе фторкаучуков должны иметь следующие физико-механические характеристики:

	СКФ-32	СКФ-26	СКФ-260
Прочность при растяжении, МПа, не менее	20	13,5	18
Относительное удлинение, %, не менее	120	100	200
Остаточное удлинение, %, не более	8	8	10

Свойства вулканизатов. Свойства резин на основе фторкаучуков зависят от природы вулканизующих агентов и применяемых наполнителей (табл. II.4). Высокая прочность внутримолекулярных связей определяет термостойкость резин на основе фторкаучуков, а химическая инертность — большую стойкость к воздействию озона, концентрированных кислот и других агрессивных сред, в том числе таких сильных окислителей, как концентрированная азотная кислота. Полярность и сильное межмолекулярное взаимодействие фторкаучуков обусловливают исключительную стойкость резин к набуханию в углеводородных маслах и растворителях. Резины на основе СКФ-32 могут длительно эксплуатироваться при температуре 200 °С, а резины на основе СКФ-26 и СКФ-260 — длительно при температуре 250 °С и кратковременно (до 100 ч) при

Таблица II.4. **Свойства резин на основе СКФ-32 и СКФ-26**

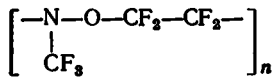
Показатели	СКФ-32			СКФ-26		
	перекись бензоила	салицилальимин меди	γ-излучение	перекись бензоила	бисфурфурилиденгексаметилендиимин	γ-излучение
Прочность при растяжении, МПа	26—30	27—35	20—30	16—20	14—19	16—18
Относительное удлинение, %	250—300	110—160	250—300	400—450	120—160	350—450
Остаточное удлинение, %	2—10	2—5	2—5	10—15	2—5	5—10
Сопротивление раздиру, кН/м	80—100	40—60	—	40—60	25—30	—
Твердость по ТМ-2	70—75	70—80	70—72	65—75	70—80	65—75
Эластичность по отскоку, %	6—8	5—8	6—7	6—10	5—8	6—8

температуре 250—300 °С. Для них характерно малое накопление остаточной деформации при длительном пребывании в напряженном состоянии, причем лучшие показатели имеют резины на основе СКФ-26, вулканизованные при помощи оснований Шиффа (например, бисфурфурилиденгексаметилендиимина): 34% при 200 °С в течение 24 ч и 83% в течение 240 ч. Морозостойкость резин на основе СКФ-32 и СКФ-26 определяется их высокой температурой стеклования и нижний температурный предел эксплуатации составляет —20 °С. Резины на основе СКФ-260 сохраняют эластические свойства до —35 °С. Наличие галогена в структуре полимера определяет негорючесть резин на основе фторкаучуков, которые сразу прекращают горение при удалении из пламени. В некоторых случаях фторкаучуки совмещают с БНК или СКЭП для придания последним большей стойкости к термическому старению.

Применение. Исключительный комплекс свойств резин на основе фторкаучуков определяет достаточно широкое применение их в производстве различных резиновых технических деталей для машин и аппаратов (уплотнителей, клапанов), работающих при повышенных температурах при действии агрессивных сред, несмотря на высокую стоимость и сложность изготовления изделий. Из резин на основе фторкаучуков изготавливают рукава и шланги для горячих агрессивных жидкостей и газов, а также изоляцию проводов и кабелей, эксплуатируемых в условиях высоких температур и агрессивных сред. Важной областью применения фторкаучуков является антикоррозионная защита аппаратуры.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ НИТРОЗОЭЛАСТОМЕРЫ (НИТРОЗОКАУЧУКИ)

Сополимер трифторнитрозометана и тетрафторэтилена получают сополимеризацией CF_3NO и C_2F_4 в эквимольных соотношениях. Полимер имеет линейную структуру:



Температура стеклования полимера —51 °С, молекулярная масса свыше 1 млн. При погружении в смесь изооктана с толуолом (70 : 30) полимер набухает на 3% (об.) за 24 ч; он не растворим в ацетоне, метилэтилкетоне, тетрагидрофуране и других растворителях, за исключением фторсодержащих.

При нагревании до 200 °С в течение 20 ч потерн по массе ничтожны; полимер прозрачен, не воспламеняется. Наиболее эффективной вулканизующей группой является комбинация триэтилентетрамина и гексаметилендиаминокарбамата. Прочность при растяжении вулканизата на основе нитрозокаучука около 2,5 МПа. При вулканизации аминами в присутствии технического углерода независимо от его типа и pH получаются пористые вулканизаты.

Более эффективным усилителем является коллоидная кремнекислота, в присутствии которой можно получить резины с прочностью до 8 МПа.

Для определения механических свойств вулканизатов на основе фторсодержащих нитрозополимеров применяют смесь следующего состава:

	Содержание, масс. ч.		Содержание, масс. ч.
Нитрозополимер	100,0	Гексаметилендиаминкарбамат	2,50
Триэтилентетрамин	1,25	Коллоидная кремнекислота	15,0

Смесь вулканизуют в течение 60 мин при 250 °С с последующим термостатированием в течение 18 ч при 212 °С. Механические свойства вулканизатов в зависимости от ММ полимеров приведены ниже:

Молекулярная масса нитрозополимера	4000	6000	81000	114000
Прочность при растяжении, МПа	2,2	3,4	5,0	7,9
Относительное удлинение, %	540	520	600	420
Твердость по ТМ-2	65	55	55	66

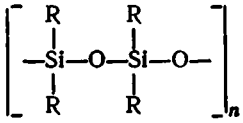
Нитрозополимер отличается очень высокой химической стойкостью, превышающей стойкость фторкаучуков.

Ниже приведены данные по набуханию при 25 °С вулканизатов нитрозо- и фторкаучуков:

	Набухание, %	
	нитрозополимер	СКФ-26
Азотная кислота (дымящая)	28	25—60
Ацетон	2	70—280
Бензиловый спирт	1	1
Бензальдегид	1	7
Метилэтилкетон	2	200—260
Смесь изооктана с толуолом	2	3
Уксусный ангидрид	3	40—60
Формальдегид	3	3
Четыреххлористый углерод	5	2
Этиловый эфир	9	46

СИЛОКСАНОВЫЕ КАУЧУКИ

Силоксановые каучуки представляют собой высокомолекулярные кремнийорганические соединения, которые получаются поликонденсацией силандиолов. Основой силоксановых каучуков является цепь из чередующихся атомов кремния и кислорода. К каждому атому кремния присоединены по два органических радикала:



Высокая энергия полярных связей —Si—O— в основной цепи (≈450 кДж/моль) определяет высокую термнческую стойкость силоксановых полимеров. В СССР снлоксановые каучукн получили обозначение СКТ (снитетический каучук термостойкий). Природа органнческого радикала существенно влияет на свойства силоксановых каучуков, в том числе и на термостойкость. Термостойкость полимеров в присутствни кислорода падает соответственно размеру алкнльной группы, начиная с метильной. Высокую термическую стойкость имеют полисилоксаны с фенильнымн заместителями.

Полярный характер силоксановой связн в цепн, имеющей форму спирали, внешний периметр которой экранируется органическими заместнтелями, и большой объем заместителей обусловливает очень слабое межмолекулярное взанмодействие между цепямн полимера. Сами цепи весьма подвижны вследствие легкостн вращения атомов вокруг связи Si—O, которое возможно благодаря большим валентным углам кислорода, связанного с атомами кремния. Исключнтельно большая подвижность цепи и заместителей у атома кремния обусловлнвает стойкость полиорганосилоксанов к действию низких температур (температура стеклования диметилсилоксанового каучука равна —130 °С — самая низкая температура стеклования у полимеров).

Благодаря высокой регулярности цепи полимера, содержащего одинаковые заместители, наблюдается кристаллизация этих полимеров. Степень кристаллизацни может быть очень высокой, при которой каучукн теряют эластичность. Нанболее эффективным способом подавлення кристаллизацин является замещение части метильных групп другими. В зависимости от видов заместнтелей нзменяется также способность СКТ к структурированню органическими перекнсями, прнчем наибольшую скорость структурирования имеют полимеры, содержащие винильные заместители около атомов кремния.

В СССР выпускают снлоксановые каучуки нескольких марок, некоторые сведения о которых приведены в табл. II.5.

Силоксановые каучуки практически не содержат иекаучуковых прнмесей.

Физические свойства. Основные физические свойства силоксановых каучуков с малым содержаннем модифицирующих звеньев различаются незначительно и близкн по свойствам диметилсилоксановым каучукам.

Некоторые физнческие свойства СКТ приведены ниже:

Плотность, кг/м³	980
Температура стеклования, °С	—130
Температура максимальной скорости крнсталлнзацни, °С	—54
Степень крнсталличности при —80 °С, % .	59
Параметр растворимости $(МДж/м^3)^{1/2}$ . .	14,9

Силоксановые каучуки имеют теплопроводность примерно в 2 раза большую, чем органнческие каучукн. Они хорошо растворяются в

Таблица 11.5. М, содержание модифицирующих звеньев и структурные формулы силоксановых каучуков

Название	Марка	Структурная формула	Содержание модифицирующего звена, % (мол.)	Молекулярная масса, тыс.
Диметилсилоксановый	СКТ	$[-Si(CH_3)_2-O-]_n$	—	400—650
Диметилметилвинилсилоксановый	СКТВ	$[-Si(CH_3)_2-O-]_n-[-Si(CH_3)(CH_2=CH)-O-]_m$	$m = 0,1$	400—650
	СКТВ-1		$m = 0,5$	400—650
Диметилдиэтилсилоксановый	СКТЭ	$[-Si(CH_3)_2-O-]_n-[-Si(C_2H_5)_2-O-]_m$	$m = 8$	400—650
Диметилметилфенилметилвинилсилоксаиовый	СКТФВ-803	$[-Si(CH_3)_2-O-]_n-[-Si(CH_3)(C_6H_5)-O-]_m-[Si(CH_3)(CH_2=CH)-O-]_p$	$m = 8$ $p = 0,3$	500—750

алифатических и ароматических углеводородах, в диметиловом эфире, метилэтилкетоне, хлороформе, четыреххлористом углероде, но ограниченно растворимы в ацетоне, диоксане, этиловом спирте и нерастворимы в метаноле, гликолях, диметилфталате.

Технологические свойства. Силоксановые каучуки несмотря на высокую молекулярную массу обладают малой вязкостью и характеризуются повышенной хладотекучестью. Для получения резин с высокими механическими свойствами необходимо введение в каучук усиливающих наполнителей, из которых наибольшее значение имеет коллоидная кремнекислота. Для снижения стоимости резин вводятся неактивные наполнители, которые могут также придавать резинам специальные свойства.

При смешении наполнители плохо диспергируются в силоксановых каучуках из-за пониженной вязкости полимера и малых напряжений сдвига, поэтому продолжительность смешения должна быть достаточно велика. При смешении необходимо не допускать попадания в резиновые смеси посторонних ингредиентов и примесей органического характера. Перед переработкой силоксановых каучуков и резиновых смесей на их основе оборудование должно быть тщательно очищено. Для предотвращения структурирования резиновых смесей в присутствии высокоактивной коллоидной кремнекислоты в них вводят специальные стабилизирующие добавки— дифенилсиландиол и др.

Резиновые смеси на основе силоксановых каучуков высокопластичны и хорошо формуются на обычном оборудовании.

Вулканизация. Для вулканизации силоксановых каучуков применяются различные органические перекиси. Каучуки, содержащие винильные группы, можно вулканизовать серой с ускорителями, однако этот способ практически не находит применения. Можно применять радиоактивное облучение.

Стандартные рецепты резиновых смесей (масс. ч.) на основе силоксановых каучуков приведены ниже:

	СКТ	СКТВ-1		СКТ	СКТВ-1
Каучук	100,0	100,0	Оксид цинка . . .	5,0	—
Перекись бензоила	4,0	—	Коллоидная кремнекислота У-333	50,0	50,0
Перекись дикумила	—	0,3			

Смеси готовят на лабораторных вальцах при температуре валков 25—35 °С, продолжительность смешения 15—20 мин.

Вулканизацию резиновых смесей на основе полисилоксанов проводят в две стадии. На первой стадии вулканизуют резиновую смесь на основе СКТ в течение 10 мин при 120 °С, а смесь на основе СКТВ-1 в течение 10 мин при 150 °С. При этом происходит образование поперечных связей. После первой стадии вулканизации резины содержат некоторое количество побочных продуктов распада перекисей и низкомолекулярных фракций полимера, которые впоследствии вредно отразятся на свойствах вулканизатов. Для удаления этих низкомолекулярных продуктов, а также для

стабилизации свойств резин на второй стадии вулканизации применяется термостатирование в среде горячего воздуха при 200 °С в течение 6 ч. Подъем температуры осуществляют постепенно в течение 3 ч. При производстве изделий на основе полисилоксанов применяются различные режимы термостатирования. Необходимо, чтобы температура этого процесса была выше температуры эксплуатации изделия. Во время второй стадии вулканизации не только удаляются летучие продукты, но и в присутствии кислорода стабилизируется образовавшаяся вулканизационная сетка, в которой происходит окисление метиленовых поперечных связей с образованием силоксановых.

Вулканизаты каучуков, полученные по стандартной рецептуре, должны иметь следующие характеристики:

	СКТ	СКТВ-1
Прочность при растяжении, МПа, не менее	5	3,7
Относнтельное удлинение, %, не менее . .	275	150
Остаточное удлиненне, %, не более . . .	4	5
После нагревания в течение 72 ч		
Температура, °С	200	250
Прочность при растяжении, МПа, не менее	4,2	2,6
Относнтельное удлинение, %, не менее . .	220	120

Свойства вулканизатов. Резины на основе силоксановых каучуков отличаются высокой озоностойкостью, стойкостью к термическому старению на воздухе и в вакууме, морозостойкостью. Эти свойства существенно зависят от марки силоксанового каучука (табл. II.6).

Стойкость к термическому старению вулканизатов из полисилоксанов может быть еще более повышена при введении в резиновые смеси оксидов железа (III), а также некоторых солей железа, например оксалатов.

Газопроницаемость вулканизатов силоксановых каучуков примерно в 30 раз выше проницаемости НК по азоту и в 20 раз по кислороду, что объясняется низким уровнем межмолекулярного взаимодействия в полимере и большой подвижностью молекулярных цепей. Важной особенностью силоксановых каучуков является их полная физиологическая инертность, отсутствие вкуса и запаха. Силоксановые каучуки и резины на их основе имеют хорошие диэлектрические свойства. Показатели диэлектрических свойств резин на основе ненаполненного СКТ приведены ниже:

Удельное объемное электрическое сопротнвление, Ом·м	10^{11}—10^{13}
Диэлектрическая проницаемость . . .	2,7
Тангенс угла диэлектрическнх потерь .	$5 \cdot 10^{-4}$—$2 \cdot 10^{-3}$
Электрическая прочность, МВ/м . . .	18—24

Благодаря комплексу специальных свойств резины на основе силоксановых каучуков используются как эластичные материалы специального назначения в различных областях техники и народ-

Таблица II.6. **Свойства резин на основе силоксановых каучуков различных марок**

Показатели	СКТ	СКТВ	СКТВ-1	СКТЭ	СКТФВ-803
Прочность при растяжении, МПа	6,5	8,0	7,5	6,0	8,5
Относительное удлинение, %	450	600	500	400	600
Коэффициент морозостойкости					
при —50 °С	0,7	0,5	0,6	1,0	1,0
при —70 °С	0,0	0,0	0,0	0,5	0,8
Остаточная деформация при сжатии в течение 24 час при 250 °С, %	—	85	45	65	50
Твердость по ТМ-2					
исходная	55	55	60	62	57
после нагревания в прессе при 200 °С в течение 24 ч	—	20	58	56	52
Эластичность по отскоку, %					
исходная	35	35	40	38	38
после нагревания в прессе при 200 °С в течение 24 ч	—	17	38	30	30
После нагревания при 300 °С в течение 72 ч					
Прочность при растяжении, МПа	хрупк.	3,5	хрупк.	хрупк.	3,5
Относительное удлинение, %	хрупк.	100	хрупк.	хрупк.	100

ного хозяйства (детали машин, работающих при высоких и низких температурах). Широкое применение они имеют в электротехнической, радиоэлектронной и кабельной промышленностях благодаря высоким диэлектрическим свойствам, гидрофобности и озоностойкости.

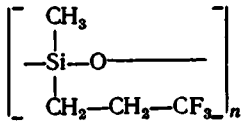
Благодаря физиологической инертности, отсутствию вкуса, запаха и способности к многократной стерилизации резины на основе силоксановых каучуков используются в медицинской и пищевой промышленности.

Недостатком резин на основе обычных силоксановых каучуков является их малая маслобензостойкость.

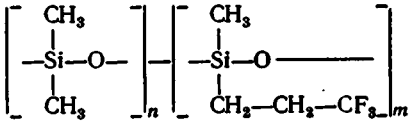
Для работы в среде углеводородов синтезированы силоксановые каучуки, в которых углеводородные радикалы у атомов кремния частично заменены на фтор- или азотсодержащие группы.

Фторсилоксановые каучуки по маслостойкости и стойкости к набуханию в гидравлических жидкостях близки к фторкаучукам,

а по физико-механическим свойствам, термостойкости и морозостойкости — к диметилсилоксановым каучукам. Выпускаются метилтрифторпропилсилоксановые каучуки с различным содержанием фтора, их структурные формулы приведены ниже:

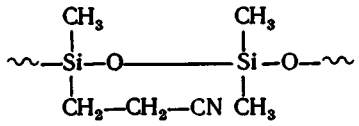


СКТФТ-100



СКТФТ-50 ($m = 50\%$)

Высокой морозостойкостью и маслобензостойкостью отличаются резины на основе цианалкилсилоксановых каучуков СКТ-CN



Ниже приводятся некоторые специальные свойства резин на основе маслобензостойких силоксановых каучуков:

	СКТФТ-50	СКТФТ-100	СКТ-CN
Прочность при растяжении, МПа	6,5	7,0	5,5
Относительное удлинение, %	250	200	250
Коэффициент морозостойкости			
при —50 °С	0,6	0,2	1,0
при —70 °С	0,0	0,0	0,7
После нагревания в керосине при 150 °С в течение 3 сут			
прочность при растяжении, МПа	3	5	3
относительное удлинение, %	200	200	200
набухание, %	25	10	25

Полисилоксаны с гетероатомами в основной цепи. Наряду с модификацией полисилоксанов путем замены метильных групп у атома кремния на другие органические группы, существуют и другие способы модификацни. Они изменяют главную цепь молекулы полисилоксана за счет введения в нее B, Al, Ti, P, N, Co, Pb, Sn и других элементов (Э). Так как энергия связи Э—О больше энергии связи Si—O, таким способом получаются более термостойкие полимеры и композиции на их основе. Ниже приведены значения энергии связи Э—О для некоторых элементов:

Тип связи	Энергия связи (кДж/моль)	Тип связи	Энергия связи (кДж/моль)
Si—O	375	P=O	750
B—O	520	Ti—O	672
P—O	610	Al—O	550

Как правило, в электронных оболочках атомов перечисленных выше элементов имеются свободные орбиты или неподеленные пары электронов. Это может влиять на механическую прочность, растворимость, адгезионные свойства полимеров, а при высоких температурах определять характер и направление изменения их свойств. Даже небольшие добавки элементов, введенных в цепь полидиорганосилоксана, существенным образом влияют на свойства полимеров.

Наибольшее внимание исследователей привлекают полиорганоборсилоксаны, которые обладают способностью самосклеиваться.

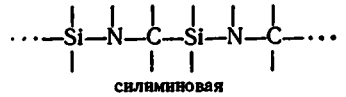
Установлено, что введение небольших добавок бора в силоксановую цепь улучшает механнческие свойства, адгезию к различным поверхностям и стойкость к высоким температурам.

Резины на основе силоксановых полимеров, содержащих фосфор в основной цепи, имеют более высокие механические показатели и теплостойкость по сравнению с теми же свойствами резин на основе СКТ.

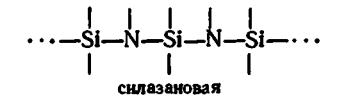
В литературе описаны также свойства и синтез полиорганокобальтсилоксанов и силоксановых полимеров, содержащих в основной цепи атомы алюминия, олова, германия, железа и азота.

Полимеры, цепочки которых состоят из чередующихся атомов кремния и азота, представляют значительный интерес, так как было установлено, что связь кремния с азотом стабильна при высоких температурах.

Главная цепь этих полимеров может быть двух видов:



силяминовая



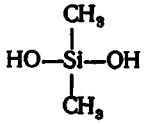
силазановая

Особено интересны эти полимеры своей способностью сшиваться через трифункциональный атом азота. В этом случае могут получиться вулканизаты, отличные по свойствам от вулканизатов, получаемых посредством сшивания через трифункциональный и тетрафункциональный атом кремния. Полимеры с силазановой главной цепью устойчивы в инертной среде до 400—450 °С и медленно окисляются кнслородом воздуха при 250—270 °С. Недостатком силазановых полимеров является отсутствие гидролитической стойкости, которую, однако, можно повысить путем присоединения к азоту метильного радикала.

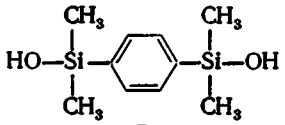
Обширным и многообещающим классом кремнийорганических полимеров являются полимеры с чередующимися связями кремний — углерод, причем углерод может принадлежать как алифатическому, так и ароматическому радикалу. Введение карбоцепных участков в силоксановую цепь приводит к увеличению межмоле-

кулярного взаимодействия, термической стабильности. В ряде работ описано получение и свойства полимеров с фенилсилоксановыми и фениленовыми цепями молекул. Найдено, что полиорганофениленсилоксаны имеют большую термостабильность и высокие механические показатели. Температура разложения фениленсилоксанов на 120—160 °С выше, чем у алкилсилоксанов, однако стойкость их к окислению ниже.

Полимер получается из исходных продуктов А и В путем их конденсации



А



В

Наилучшими физико-механическими свойствами (прочность при растяжении 14,0—35,0 МПа, относительное удлинение 200—500%) обладает полимер, состоящий из чередующихся блоков оптимальной длины:

$$(AAAA)_n—(BBBBB)_m—(AAA)_x—(BBB)_y \text{ и т. д.}$$

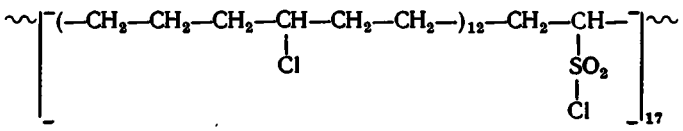
Такой блок-сополимер получают в присутствии катализаторов *n*-гексиламин-2-этилгексоата или тетраметилгуанидин-ди-2-этилгексоата.

В то же время полимер структуры AABABBABAAAB является аморфным и имеет низкие физико-механические свойства.

ХЛОРСУЛЬФИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

Некоторые эластомеры можно получать модификацией молекул твердых кристаллических полимеров, уменьшая их способность к кристаллизации. Так, при действии на полиэтилен с молекулярной массой около 20 000 (в растворе четыреххлористого углерода) Cl_2 и SO_2 или SO_2Cl_2 и облучении ртутно-кварцевой лампой получается эластичный материал — хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ). Оптимальное содержание хлора в молекуле — не выше 27%, а серы (в виде SO_2) — около 1,5%. Эти группы присоединяются в основном ко вторичным атомам углерода. В среднем один атом хлора приходится на 7 атомов углерода, а одна группа хлористого сульфонила на каждые 90 атомов углерода.

Хлорсульфированный полиэтилен имеет приблизительно следующую структуру:



В полимере должно содержаться 26—30% Cl и 1,3—1,9% серы. Полимер стабилизируют эпоксидной смолой (содержание около 5%).

Физические свойства. Плотность ХСПЭ 1120±20 кг/м³. Он хорошо растворяется в хлорированных и ароматических углеводородах. Температура начала разложения стабилизированного полимера должна быть не ниже 155 °С. Полимер характеризуется высокими диэлектрическими свойствами, проявляет способность к кристаллизации при хранении и деформации.

Технологические свойства. Наилучшими технологическими свойствами обладают эластомеры с вязкостью по Муни при 100 °С 30—40 усл. ед. ХСПЭ обрабатывается на обычном заводском оборудовании, но вследствие вызываемой им коррозии необходимо, чтобы валки вальцев и каландров, а также вулканизационные формы были хромированными. Он не требует предварительной пластикации: температура приготовления смесей должна быть близка к 40 °С.

Каландрование наиболее желательно проводить при температуре не более 60 °С, хотя при повышении температуры до 100 °С ХСПЭ наиболее пластичен. Он смешивается со всеми видами каучуков, придавая им повышенное сопротивление действию озона.

Вулканизация. Вулканизующими веществами для ХСПЭ являются оксиды металлов (PbO, MgO, ZnO), их гидраты, стеараты, абиетинаты, нафтенаты, алифатические и ароматические диамины, мочевина и тиомочевина, амиды и тиоамиды, карбаматы и тиокарбаматы, гуанидины, этаноламины и др. Органические вулканизующие вещества применяются в присутствии MgO — акцептора выделяющегося HCl. Вулканизация идет за счет группы $—SO_2Cl$ или хлора (в цепи) или же вследствие размыкания двойных связей, образующихся при отщеплении HCl.

Вулканизация диаминами происходит вследствие образования сульфонамидных групп. Она значительно ускоряется в присутствии влаги, поэтому в смеси вводят, например, гидратированные соли. Избыток влаги может вызвать преждевременную вулканизацию (подвулканизацию) резиновых смесей в процессе их изготовления и при формовании.

Рекомендованная рецептура резиновой смеси на основе ХСПЭ приведена ниже:

	Содержание, масс. ч.
ХСПЭ	100
Канифоль	2,5
Оксид магния	20,0
Меркаптобензтиазол	2,0
Дифенилгуанидин	0,5

Смесь готовят на лабораторных вальцах при температуре валков не выше 40 °С в течение 15 мин. Образцы для испытаний вул-

канизуют при 143 °С в течение 30 мин. Вулканизаты должны иметь следующие характеристики:

Прочность при растяжении, МПа, не менее	16
Относительное удлинение, %, не менее	350
Остаточное удлинение, %, не более	20

Свойства вулканизатов и применение. Резины на основе ХСПЭ из-за отсутствия непредельных связей обладают высокими озоностойкостью и стойкостью к тепловому старению. Вулканизаты, содержащие активные наполнители, характеризуются повышенными сопротивлением истиранию и динамической выносливостью. Некоторые свойства резии на основе ХСПЭ представлены ниже:

Прочность при растяжении, МПа	16,0—20,0
Относительное удлинение, %	400—500
Сопротивление раздиру, кН/м	40—50
Истираемость, $м^3$/ТДж ($мм^3$/кДж)	16,5—33
Эластичность по отскоку, %	20—30
Твердость по ТМ-2	65—70
Температура хрупкости, °С	—40

После нагревания при 118 °С в течение 7 сут

Прочность при растяжении, МПа	16,0—20,0
Относительное удлинение, %	200—400

Резины на основе ХСПЭ обладают достаточно высокими электроизоляционными свойствами и способны сохранять их примерно до 120 °С, а поэтому применяются для изоляции кабелей. Они применяются также для наружной обкладки топливных емкостей.

Резины характеризуются хорошим сопротивлением истиранию, что обусловливает длительную работоспособность изделий.

Вследствие высокой стойкости полимера к агрессивным средам из резин на его основе изготавливают рукава, предназначенные для подачи кислот и других агрессивных сред.

Достаточно высокая теплостойкость и хорошая совместимость с другими каучуками позволяют применять резины из хлорсульфированного полиэтилена для обкладки транспортерных лент и перемещения нагретых материалов. Рекомендуется применять ХСПЭ для изготовления теплостойких уплотнителей и прокладок для прессов и губчатых изделий.

Весьма перспективно применение растворов из ХСПЭ для нанесения покрытий на ткани, металлы, дерево. Лаки из этого каучука используют для получения гибких блестящих покрытий. Наибольшее применение находят резины на основе ХСПЭ для изделий автомобильной промышленности, в производстве обуви и изделий бытового назначения.

Литература

Справочник резинщика. М., «Химия», 1971. 608 с.

Девирц Э. Я. Бутадиен-нитрильные каучуки, свойства и применение. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 111 с.

Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Изд. 2-е, перераб. Л., «Химия», 1975. 479 с.

Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М., «Химия», 1972. 390 с.

Говорова О. А., Галил-Оглы Ф. А., Закирова М. А. Акрилатные каучуки. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 27 с.

Сухотина Т. М., Борисова И. Н. Свойства этилен-пропиленовых каучуков и резин на их основе. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 87 с.

Галил-Оглы Ф. А., Новиков Л. С., Нудельман З. Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М., «Химия», 1966. 235 с.

Кранихфельд Л. И., Орлович Т. М., Хазен Л. З. Кремнийорганические резины в кабельной технике. М., ВНИИЭМ, 1966. 91 с.

Карлин А. В. и др. Силоксановые каучуки. Темат. обзор. Сер. «Производство СК». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1970. 115 с.

Шитц М. Силиконовый каучук. Пер. с чешск. Л., «Химия», 1975. 192 с.

Ронкин Г. М. Свойства и применение бутилкаучука. Темат. обзор. Сер. «Пронзводство шин». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1969. 96 с.

Галил-Оглы Ф. А. В кн.: Достижения науки и технологии в области резины. М., «Химия», 1969, с. 51—69.

Синтетический каучук. Под ред. И. В. Гармонова. Л., «Химия», 1976. 752 с.

Глава 7

БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ, ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ

Большинство применяемых в промышленности эластомеров представляют собой гомополимеры различной структуры, статистические или альтернантные сополимеры.

Особый интерес представляют *блок-сополимеры* — сополимеры, молекулы которых состоят из чередующихся блоков гомополимеров или (и) статистических сополимеров, различающихся по составу и строению. Можно получать блок-сополимеры самого различного строения, состоящие из относительно коротких блоков, чередующихся между собой, или из относительно длинных блоков, расположенных в определенном порядке.

Особенностью структуры блок-сополимеров является то, что в процессе их получения или при дальнейшей переработке идет микрорасслоение полимера, сопровождающееся образованием микрообластей с блоками одинаковой химической природы. Благодаря наличию микрообластей, обогащенных тем или иным полимерным компонентом, блок-сополимеры по свойствам существенно отличаются от статистических сополимеров того же состава. Они характеризуются наличием нескольких температур стеклования (T_c), соответствующих T_c индивидуальных полимеров, составляющих блоки. Температура их перехода в вязкотекучее $T_{пл}$ состояние соответствует максимальной из температур плавления индивидуальных полимеров, составляющих блоки.

Введенные в блок-сополимеры низкомолекулярные компоненты распределяются в микрообластях, образованных теми блоками, в которых они лучше растворяются. При получении блок-сополимеров, состоящих из блоков термопластичных и эластичных полимеров, получаются материалы с интересным комплексом свойств.

Двухблочные полимеры типа А—Б (где А — подверженный стеклованию или сильной кристаллизации блок термопласта, а Б—блок эластичного полимера) проявляют свойства либо термопластичных каучуков, либо ударопрочных пластмасс в зависимости от преобладающего содержания какого-либо из компонентов и от структуры блок-сополимера. Наличие в каучуках коротких блоков термопласта, способного образовывать микрообласти, имеющие повышенные по сравнению с каучуком T_c или $T_{пл}$, придает каучукам повышенную термопластичность, устраняет хладотекучесть и улучшает их технологические свойства при переработке.

Наибольший интерес представляют трехблочные полимеры типа А—Б—А, где концевые блоки А — термопласты, а средний блок Б — эластичный полимер. При определенном соотношении компонентов и при температурах ниже T_c полимера, образующего блок А, эти полимеры подобны вулканизатам — обладают достаточно высокой прочностью, эластичностью и низким остаточным удлинением, а при температуре выше T_c блоков А блок-сополимер переходит в вязкотекучее состояние и приобретает способность к формованию различными методами, применяемыми в производстве пластмасс.

Высокая прочность полимера и отсутствие текучести при температурах ниже T_c или $T_{пл}$ блоков А определяются наличием микрофазовых образований (областей, домеиов) полимера А, выполняющих функции физических узлов сетки, препятствующих течению эластичиого полимера, блоки которого оказываются закрепленными между двумя узлами. Трехблочные полимеры типа Б—А—Б проявляют свойства термопластичных каучуков, так как эластичные блоки Б оказываются незакрепленными между узлами сетки.

Повышенная текучесть блок-сополимеров типа А—Б—А выше T_c или $T_{пл}$ блоков А, легкая формуемость, высокая прочность при нормальной температуре без химического структурирования и обратимость перехода от расплава к изделию являются общими с термопластами. Высокая эластичность и способность к большим обратимым деформациям под действием небольших нагрузок аналогичны свойствам резин и определяют области применения блок-сополимеров, традиционные для резин. Благодаря наличию такого комплекса свойств трехблочные сополимеры типа А—Б—А получили название *термоэластопластов* (ТЭП).

Среди ТЭП наиболее изученными и наиболее применяемыми являются изопрен-стирольные (ИСТ) и бутадиен-стирольные (ДСТ) трехблочные блок-сополимеры. Термоэластопласты ДСТ и ИСТ с достаточно высокими прочностными свойствами получаются при содержании стирола от 20 до 60% (предпочтительно 30—40%), при котором возможно образование непрерывной фазы эластичного полимера. Стирол при бóльшем содержании образует непрерывную фазу, и блок-сополимеры имеют свойства пластмасс. При содержании стирола свыше 40% существенно увеличивается остаточное удлинение полимеров.

Концевые полистирольные блоки должны иметь примерно одинаковый размер, в этом случае облегчается образование полистирольных доменов и они имеют более правильную структуру. Молекулярная масса полистирольных блоков должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить $T_{пл}$ доменов выше +50 °С. Термоэластопласты с наилучшим комплексом свойств получаются при сочетании жестких блоков полистирола с M от 10 до 45 тыс. и эластичных блоков полиизопрена или полибутадиена с M от 35 до 135 тыс.

Обычно ТЭП получают растворной полимеризацией в присут-

ствии литийорганических соединений в качестве катализаторов. Полимеры отличаются высокой чистотой и практически ие содержат посторонних примесей. При выделении из растворов в них добавляют, как правило, неокрашивающие противостарители.

Переработку ТЭП осуществляют при температурах 100—200 °С, причем при длительной переработке при температуре ниже 100 °С наблюдается механодеструкция полимеров и снижение прочности материалов. ИСТ при высоких и пониженных температурах подвергаются большей деструкции, чем ДСТ. Переработка в изделия ТЭП может производиться методами шприцевания, каландрования, прессования, литья под давлением. Для получения изделий сложного профиля из ТЭП методами прессования и литья под давлением их в отличие от получения изделия из смесей на основе каучуков необходимо охлаждать в форме до температуры 40—60 °С.

При нормальной температуре ТЭП имеют высокие прочностные свойства, относительное удлинение, твердость, эластичность и сопротивление истиранию.

Ниже приведены некоторые свойства ДСТ и ИСТ:

	ДСТ-30	ДСТ-50	ИСТ-30
Содержание стирола, % (масс.)	30	52	25
Напряженне при удлиненни 300%, МПа	2,5	8,4	1,2
Прочность при растяжении, МПа	25,2	38	38,4
Относительное удлинение, %	850	670	1050
Остаточное удлинение, %	20	86	7
Эластичность по отскоку, %	63	40	54
Твердость по ТМ-2	70	95	60
Температура хрупкости, °С	—98	—	—53

Малое содержание некаучуковых примесей обеспечивает высокие диэлектрические свойства, в том числе и после выдержки в воде. Диэлектрические характеристики ИСТ-30 приведены ниже:

	До испытания	После выдержки в воде при 20 °С в течение 14 сут
Удельное объемное электрическое сопротивленне, Ом·м	$1 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{12}$
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,0006	0,002
Диэлектрическая проницаемость	2,2	2,3
Электрическая прочность, МВ/м	31	25

Существенным недостатком ТЭП является их малая теплостойкость. При повышении температуры до 50—70 °С их прочностные свойства существеино понижаются и при постоянном напряжении начинает проявляться текучесть. Некоторого повышения теплостойкости можно добиться структурированием полимера, например воздействием радиоактивных излучений. Применение обычных

вулканизующих систем устраняет преимущества ТЭП перед каучуками.

Для улучшения экономических показателей в ТЭП следует вводить наполнители и пластификаторы. Выбор пластификаторов необходимо ограничить материалами, растворяющимися в эластомерной среде и не вызывающими разрушение полистирольных доменов. Наилучшим пластификатором является вазелиновое масло. Введение наполнителей вызывает снижение прочностных свойств ТЭП, притом тем в большей степени, чем выше их дисперсность. Тем не менее при введении неактивных наполнителей (мел, оксид цинка) до 100 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера прочностные свойства сохраняются достаточно высокими.

Из-за высокой непредельности эластичных блоков ДСТ и ИСТ изделия на их основе подвержены быстрому озонному, световому и атмосферному старению. Это обстоятельство существенно ограничивает возможности применения этих материалов.

Кроме ДСТ и ИСТ можно получать ТЭП с концевыми блоками полипропилена или полиэтилена и средним этиленпропиленовым эластомерным блоком. Такие полимеры обладают высоким сопротивлением атмосферному, световому и озонному старению из-за малой непредельности макромолекул.

Вследствие удобства переработки, отсутствия токсичных примесей и ингредиентов, высоких механических свойств при нормальной и пониженной температурах ТЭП применяются в производстве резиновой обуви, игрушек, медицинских изделий, магнитных вставок для уплотнителей холодильников, рукавов и других изделий.

Благодаря высокой клейкости и повышенной прочности пленки ИСТ используются в виде растворов в производстве адгезивов и изоляционных лент. Они могут применяться как эффективные добавки для улучшения технологических свойств резиновых смесей, а также как морозостойкое связующее в асфальтобитумных композициях для дорожного строительства.

Литература

Розиноер Я. М. и др. Бутаднен-стирольные термоэластопласты, сополимеры и блок-сополимеры. Темат. обзор. Сер. «Промышленность синтетического каучука». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1969. 65 с.

Моисеев В. В. и др. Старение и стабилизация термоэластопластов. Темат. обзор. Сер. «Промышленность синтетического каучука». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 52 с.

Юдин В. П. и др. Синтез, свойства и применение изопрен-стирольных и бутадиен-стирольных термоэластопластов. Темат. обзор. Сер. «Промышленность синтетического каучука». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975. 61 с.

Глава 8

ЖИДКИЕ КАУЧУКИ (ОЛИГОМЕРЫ) И РЕЗИНЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Современное производство резиновых изделий, основаиное главным образом на переработке высокомолекулярных твердых каучуков, характеризуется многостадийностью, высокой энергоемкостью, большими затратами труда, что связано с необходимостью переработки высоковязких многокомпонентных систем.

Одним из возможных путей совершенствования производства некоторых изделий является применение жидких каучуков — олигомеров, т. е. полимеров с M, приближающейся по значению к M сегмента макромолекулы. При такой M олигомеры не проявляют высокоэластических свойств и имеют сравнительно невысокую вязкость. Реакционноспособные олигомеры позволяют совместить в одной операции процессы получения высокомолекулярного эластомерного материала с изготовлением изделия без применения высоких давлений, например, жидким формованием.

Попытки получения высококачественных резин из жидких каучуков на основе диенов или сополимеров диенов с олефинами с M от 1 до 15 тыс. не дали положительных результатов, так как при вулканизации таких каучуков получается очень нерегулярная вулканизационная сетка с высоким содержанием неактивной части (коицов полимерных молекул, не вошедших в сетку). Вулканизаты, содержащие в качестве усиливающего наполнителя технический углерод, имеют предел прочности при разрыве не выше 10 МПа при низком (100—200%) относительном удлинении и сопротивлении истиранию. Такие жидкие каучуки можно использовать в качестве невымывающихся и немигрирующих пластификаторов для натурального и синтетических каучуков, для изготовления эбонита, при производстве герметиков, замазок и др.

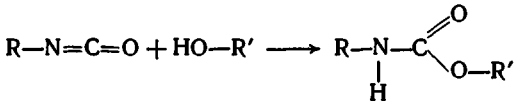
Наибольший интерес представляют олигомеры, содержащие активные концевые функциональные группы. Наличие таких функциональных групп позволяет увеличить M полимера при помощи специальных структурирующих агентов и осуществить их сшивание с образованием пространственной структуры с регулярным расположением поперечных связей и отсутствием неактивной части сетки.

Такие олигомеры широко применяются при синтезе уретановых каучуков.

УРЕТАНОВЫЕ КАУЧУКИ

Уретановые каучуки получают обычно путем взаимодействия простых или сложных полиэфиров с *M*, равной 1000—5000, содержащих концевые гидроксильные группы, с диизоцианатами. Свойства уретановых каучуков зависят от строения и свойств исходных материалов.

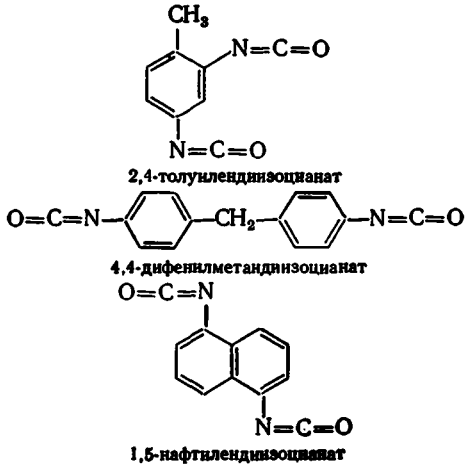
Основной химической реакцией при получении уретановых каучуков является взаимодействие гидроксильных и изоцианатных групп, которое происходит с высокой скоростью по схеме:



Сложные полиэфиры с концевыми гидроксильными группами получают поликонденсацией двухосновных кислот (например, адипиновой) и гликолей (например, этиленгликоля, пропиленгликоля или их смесей) с небольшим избытком гликоля. Это легкоплавкие твердые вещества или жидкости с вязкостью при 75 °С от 400 до 1200 мПа·с.

Из простых полиэфиров наибольший интерес для производства уретановых каучуков представляют полимеры окиси пропилена $H-[-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-]_n-OH$ и тетрагидрофурана $H-[-O(CH_2)_4]_n-OH$. Это — жидкости с вязкостью, равной при 25 °С 300—500 мПа·с.

Из диизоцианатов наибольшее применение находят:



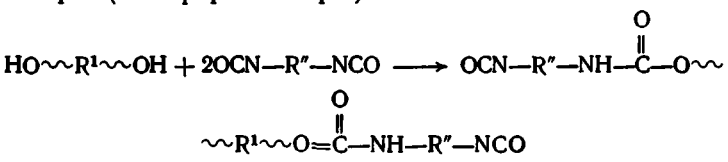
2,4-толуилендиизоцианат

4,4-дифенилметандиизоцианат

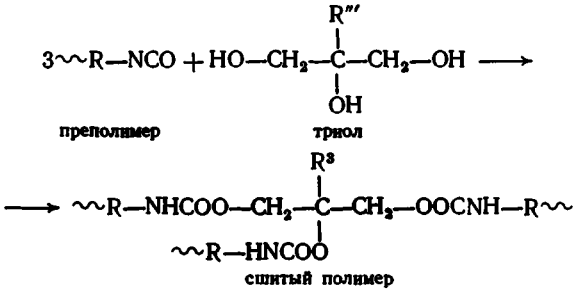
1,5-нафтилендиизоцианат

Синтез уретановых эластомеров может быть осуществлен как одностадийным, так и двухстадийным способом, причем последний находит наибольшее распространение. По этому способу на пер-

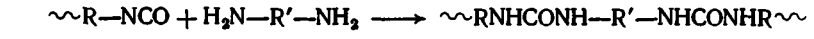
вой стадии синтеза при молярном соотношении диизоцианат : олигоэфир $\geqslant 2$ образуются низкомолекулярные полимеры с высокореакционноспособными изоцианатными группами, так называемые преполимеры (или форполимеры):



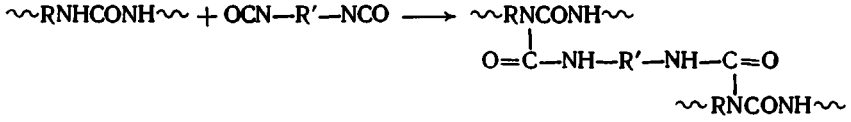
Такие полимеры, полученные на основе сложных эфиров, нестабильны при хранении и должны быть быстро подвергнуты вулканизации (отверждению). Однако их можно стабилизировать, вводя кислые агенты. Преполимеры на основе простых полиэфиров при хранении более стабильны. Из-за относительно малой стойкости преполимеров их удобнее получать на предприятиях, изготавливающих изделия. Из преполимеров могут быть получены резиновые изделия методом литья. Они могут быть отверждены на второй стадии синтеза введением низкомолекулярных триолов (например, глицерина, триметилолпропана и др.) или при наличии избытка в преполимере диизоцианата — диаминами. При введении триола в преполимер происходит одновременно удлинение цепи и образование пространственной структуры:



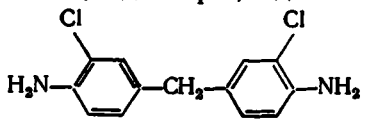
При отверждении преполимеров диаминами процесс осуществляется в две стадии: сначала происходит удлинение цепи с образованием мочевинных связей



При наличии избытка диизоцианата (или при небольшом недостатке диамина) происходит образование биуретовых поперечных связей



Из диаминов наибольшее распространение для отверждения преполимеров получил 3,3′-дихлор-4,4′-диаминодифенилметан



Одностадийный способ заключается в одновременном смешении всех компонентов системы (полиэфира, диизоцианата, отвердителя) с последующим их отверждением.

На свойства вулканизатов уретановых каучуков большое влияние оказывают природа и *M* применяемых полиэфиров, природа диизоцианатов и структурирующих агентов, их соотношение, условия получения вулканизатов и многие другие факторы. Вулканизаты, полученные двухстадийным способом, имеют лучшие свойства. Наполнители плохо диспергируются в жидких полиуретанах, нарушают процесс отверждения и снижают прочностные свойства резии, поэтому при производстве изделий из литьевых полиуретанов они не применяются.

Большая регулярность молекулярных цепей определяет склонность уретановых каучуков к кристаллизации, а высокая полярность элементов, составляющих молекулярные цепи, определяет высокое межмолекулярное взаимодействие между ними. Полиуретаны на основе простых полиэфиров обладают меньшей склонностью к кристаллизации. Параметры растворимости уретановых каучуков в зависимости от их структуры колеблются от 20 до 25 $(МДж/м^3)^{1/2}$.

Полиуретаны довольно стойки к действию углеводородных растворителей, но набухают в большинстве полярных растворителей (диоксане, ацетоне, диметилформамиде и др.).

Вулканизаты уретановых каучуков отличаются очень высокими прочностными свойствами при нормальных температурах. Ниже приведены свойства резин на основе литьевых уретаиовых каучуков: СКУ-6 — на основе сложного полиэфира и толуилендиизоцианата, структурирован низкомолекулярными диолами и триолами; СКУ-7 — на основе сложного полиэфира и толуилендиизоцианата, структурирован диамином; СКУ-ПФЛ — на основе простого полиэфира и толуилендиизоцианата, структурирован диамином.

	СКУ-6	СКУ-7	СКУ-ПФЛ
Плотность, кг/м³	1210	1250	1200
Температура хрупкости, °С	—35	—30	—75
Прочность при растяжении, МПа	40	50—60	40—50
Напряжение при удлинении 300%, МПа	4	10	30
Относительное удлинение, %	450	550	450
Остаточное удлинение, %	2	2	10
Сопротивление раздиру, кН/м	30	60	100
Твердость по ТМ-2	60	85	96
Эластичность по отскоку, %	30	37	38
Истираемость, м³/ТДж (мм³/кДж)	14	14	14
Гидролитическая стойкость при 100 °С, снижение прочности на 50%, сут	3—5	3—5	20—30

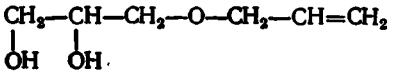
Вулканизаты, полученные отверждением преполимеров диаминами, характеризуются более высокими значениями твердости, напряжений при удлинении и сопротивления раздиру по сравнению с показателями преполимеров, отвержденных триолами, что объясняется большим межмолекулярным взаимодействием мочевинных и биуретовых групп по сравнению с уретановыми.

Важной отличительной особенностью вулканизатов на основе полиуретанов является их очень высокая износостойкость, превосходящая износостойкость резин на основе всех известных каучуков. Отсутствие непредельности определяет высокое сопротивление тепловому старению.

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

Наличие ценного комплекса свойств: высокой прочности, твердости, сопротивления истиранию, стойкости к ударным нагрузкам, маслобензостойкости, стойкости к тепловому старению, а также возможность легкой переработки методом литья без применения высоких давлений обусловливают расширение областей применения литьевых уретановых каучуков. Оии используются для производства массивных шин для промышленного транспорта, подошв и каблуков для обуви, роликов для вращения грохотов, фильтров бетономешалок, где требуется высокая износостойкость и стойкость к ударным нагрузкам, для производства красочных и печатных валиков в полиграфической промышленности, для различных деталей машин и др.

Резины на основе литьевых уретановых каучуков обладают ценным комплексом свойств, однако изделия на их основе можно получить, только применяя специальное оборудование для жидкого литья. Для обеспечения возможности переработки уретановых каучуков на обычном оборудовании резиновой промышленности синтезированы вальцуемые полиуретаны. Их синтез проводят, отверждая низкомолекулярными диолами преполимеры на основе сложных или простых эфиров с концевыми изоцианатными группами, с таким расчетом, чтобы отношение групп —NCO и —OH было близко к 1. В этом случае получаются линейные несшитые полимеры, способные перерабатываться обычными методами, применяемыми в резиновой промышленности. Для того чтобы их можно было вулканизовать серой, в цепь полимера вводят двойные связи, используя для удлинения цепи непредельный диол, например, α-моноаллиловый эфир глицерина



В СССР в промышленном масштабе выпускают предельные уретановые каучуки на основе сложных полиэфиров СКУ-8 и СКУ-8ПГ, непредельный уретановый каучук на основе сложных полиэфиров СКУ-50, а также непредельный уретановый каучук на основе простых полиэфиров — СКУ-ПФ.

Вулканизацию предельных уретановых каучуков можно осуществлять при помощи диизоцианатов (обычно используется димер толуилендиизоцианата) или перекисей, а непредельных кроме того при помощи серы и органических ускорителей вулканизации. Для улучшения прочностных свойств резин на основе вальцуемых полиуретанов, особенно вулканизуемых перекисями или серой, в резиновые смеси вводят усиливающие наполнители — технический углерод, коллоидную кремнекислоту. Усиливающее действие наполнителей ярко проявляется в уретановых каучуках, полученных на основе простых полиэфиров.

Ниже приведены рецептуры резиновых смесей на основе вальцуемых полиуретанов:

	Содержание, масс. ч.			
СКУ-8	100	—	—	—
СКУ-8ПГ	—	100	—	—
СКУ-50	—	—	100	—
СКУ-ПФ	—	—	—	100
Сера	—	—	—	1,5
Димер толуилендиизоцианата	12	—	—	—
Триэтаноламин	0,5—1	—	—	—
Перекись дикумила	—	5	—	—
Дибензтиазолилдисульфид	—	—	4	3
Меркаптобензтиазол	—	—	2	1
Цинк-хинолиновый комплекс	—	—	0,7	0,4
Оксид цинка	—	—	—	5
Стеариновая кислота	0,5	0,5	—	—
Стеарат кадмия	—	—	1	—
Технический углерод				
ПМ-15	50	40	—	—
ПМ-70	—	—	—	30
ДГ-100	—	—	40	—

Свойства резин на основе вальцуемых полиуретанов представлены ниже:

	СКУ-8	СКУ-8ПГ	СКУ-50	СКУ-ПФ
Вязкость по Муни при 100 °С, усл. ед.	50	70	100	120
Температура хрупкости, °С	—34	—35	—35	—75
Прочность при растяжении, МПа	35	22	40	32
Относительное удлинение, %	650	350	570	540
Остаточное удлинение, %	14	4	28	25
Сопротивление раздиру, кН/м	86	60	85	90
Твердость по ТМ-2	75	65	75	70
Эластичность по отскоку, %	24	36	20	35
Истираемость, $м^3$/ТДж ($мм^3$/кДж)	21,7	14	22	19,3

По свойствам резины на основе вальцуемых уретановых каучуков подобны резинам на основе литьевых полиуретанов, превосходя их по теплостойкости из-за наличия более прочных поперечных связей.

При отверждении преполимеров, содержащих диизоцианат, низкомолекулярными диолами, взятыми в избытке (несколько молей на 1 моль преполимера) при общем мольном соотношении —NCO:—OH$\geqslant$1 получаются линейные полиуретаны, включающие в цепь жесткие уретановые блоки. Такие полимеры будут обладать свойствами термоэластопластов благодаря тому, что жесткие уретановые блоки образуют между собой прочные физические связи, которые разрушаются при высоких температурах (100—120°С) и восстанавливаются при понижении температуры. При нормальных условиях эти полимеры имеют высокие прочностные свойства и сопротивление истиранию, характерные для резин на основе уретановых каучуков. Они могут быть переработаны в изделия методами литья при высоких температурах (180—200°С) без вулканизации.

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ С КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Эфируретановые каучуки не могут служить основой для широкого развития технологии жидкого формования из-за недостатков, присущих резинам на их основе, а также из-за высокой стоимости олигоэфиров. Большой интерес представляют олигомеры углеводородной природы с концевыми функциональными группами и, прежде всего, олигобутадиен-, олигоизобутилен- и олигоизопрендиолы, которые могут быть получены полимеризацией, а также озонолитической деструкцией высокомолекулярных полимеров.

Характеристики некоторых олигодиендиолов приведены в табл. II.7.

Вулканизаты на их основе можно получать так же, как на основе олигоэфиров с концевыми гидроксильными группами — последовательными реакциями с диизоцианатами, а затем с ди- или триаминами или триолами. Варьирование мономерного состава и M олигодиендиолов, а также применение структурирующих агентов различной природы позволяют получать литьевые иенасыщенные эластомеры с широким диапазоном свойств.

	Олигобутадиен*	Олигоизопрен*	
	$\overline{M}_n$=2000	$\overline{M}_n$=2000	$\overline{M}_n$=3000
Температура стеклования, °С	—75	—65	—65
Прочность при растяжении, МПа	15—17	16—18	9—11
Напряжение при удлинении, 100%, МПа	7—8,5	5—6	3—4
Относительное удлинение, %	300—400	300—400	400—500
Остаточное удлинение, %	10	10	5
Сопротивление раздиру, кН/м	20—30	35—45	25—35
Эластичность по отскоку, %	45—50	48—53	60—65
Твердость по ТМ-2	80—85	75—80	55—60

* Структурирующий агент — триамин.

В отличие от эфируретановых эластомеров такие эластомеры обладают очень высокой гидролитической устойчивостью и лучшей

Таблица II.7. Характеристики олигодиендиолов

Условное обозначение олигомеров	Мономеры	M	η при 25 °С, Па с	T_c, °С
ОИД-1000	Изопрен	1000	1,5	—58
ОИД-2000		2000	3,5	—60
ОИД-4000		4000	8,0	—65
ОБД-1000	Бутадиен	1000	2,5	—75
ОБД-2000		2000	10,0	—78
ОБД-3000		3000	15,0	—80
ОБИД-1500	Бутадиен, изопрен (20%)	1500	1,0	—75
ОБИД-3000		3000	3,0	—85
ОБИД-5000		5000	4,0	—83
ОБНД-14	Бутадиен, акрилонитрил (14%)	1500	44,0	—59

морозостойкостью, их можно усиливать активными наполнителями. Вулканизаты с техническим углеродом несколько превосходят ненаполненные вулканизаты по прочностным свойствам, но характеризуются меньшей эластичностью и твердостью. Они могут применяться при производстве различных резиновых изделий методом жидкого формования.

Эффективным способом улучшения свойств резин на основе олигомеров с концевыми функциональными группами является сочетание при их получении полиэфириых и диеновых олигомеров. Это позволяет увеличить гидролитическую стойкость таких резин, повышает их морозостойкость и эластичность и расширяет области их применения.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КАУЧУКИ

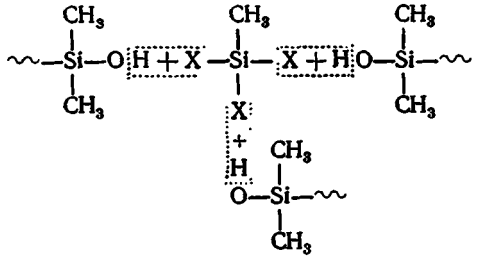
Широкое применение в различных областях промышленности находят низкомолекулярные кремнийорганические каучуки с молекулярной массой от 10 до 80 тыс. Наибольшее распространение получили диметилсилоксановые каучуки с коицевыми гидроксильиыми группами — полидиметилсилоксан- α, ω-диолы. В СССР такие каучуки выпускаются под общим наимеиованием СКТН в виде нескольких модификаций, различающихся по вязкости:

Марка СКТН	Вязкость, Па·с	Марка СКТН	Вязкость, Па·с
А	1,500—2,500	В	4,001—10,000
Б	2,501—4,000	Г	10,001—16

Плотность этих полимеров 960—1230 кг/м^3, молекулярная масса 20—65 тыс., оии полностью растворимы в бензоле.

Отверждение таких низкомолекулярных каучуков можио проводить при комиатиой температуре в присутствии кремнийорганн-

ческих соединений, содержащих активные функциональные группы, по схеме:



Обычно низкомолекулярные кремнийорганические каучуки применяются в виде композиций, в состав которых входят различные наполнители (коллоидная кремнекислота и др.), термостабилизирующие добавки, структурирующие агенты, катализаторы отверждения. Композиции выпускаются в виде одно- и двухкомпонентных составов.

Отверждение однокомпонентных композиций проходит в присутствии влаги воздуха, поэтому они должны храниться в герметичных контейиерах. В качестве структурирующих агеитов в однокомпонентных композициях используют метилтриацетоксисилан $(CH_3)Si(OCOCH_3)_3$, эфиры о-титановой кислоты $Ti(OC_2H_5)$, продукты их неполного гидролиза и др. Скорость вулканизации таких композиций лимитируется диффузией паров воды в глубь слоев. Поэтому при использовании этих композиций в качестве адгезионных покрытий толщина слоя составляет несколько миллиметров.

Двухкомпонентные композиции состоят из двух частей: первую составляют полимер, наполнитель и другие ингредиенты, а вторую — катализатор отверждения. Обе части смешиваются перед использоваиием композиции. В качестве вулканизующего агента в основиом используют тетраэтоксисилаи $[Si(OC_2H_5)_4]$ или продукты его неполного гидролиза, а катализаторами отверждения служат металлоорганические соединения — алкилацилпроизводные олова, свинца, цинка, титана и других.

В зависимости от природы и содержания применяемых вулканизующих агентов и катализаторов отверждение может продолжаться от нескольких минут до нескольких часов. После отверждения получаются вулканизаты с прочностью при растяжении 1—3 МПа и относительным удлинением от 100 до 250%. Они могут эксплуатироваться длительное время в интервале температур от —60 до +300 °С, обладают гидрофобностью, хорошими диэлектрическими свойствами, озоностойки. Применяются как термо- и влагостойкне электроизолирующие заливки для рабочих узлов машин, механизмов и приборов, как термо- и вибростойкие прокладки для различных устройств, а также в качестве противокоррозионных покрытий в пищевой, бумажной, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Литература

Никитин Ю. И., Копылов Е. П. Низкомолекулярные полидиены и сополимеры диенов с винильными мономерами. Темат. обзор. Сер. «Производство СК». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 61 с.

Уретановые эластомеры. Под ред. Н. П. Апухтиной., Л. В. Мозжухиной. Л., «Химия», 1971. 206 с.

Синягин В. И. Свойства вальцуемых уретановых каучуков и резин на их основе. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975. 65 с.

Петров Г. Н. и др. Синтез и применение эластомеров на основе углеводородных олигомеров с концевыми функциональными группами. Темат. обзор. Сер. «Промышленность СК». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 67 с.

Кофман Л. С., Петров Г. Н., Калаус А. Е., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 6, с. 676—685.

Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. Пер. с англ. Под ред. К. П. Апухтиной. Л., «Химия», 1973. 304 с.

Долгов О. Н., Воронков М. Г., Гринблат М. Н. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л., «Химия», 1975. 112 с.

Глава 9

СОВМЕЩЕНИЕ КАУЧУКОВ

Несмотря на большое число новых каучуков, синтезированных в последнее время, каждый из них в отдельности не может в полной мере удовлетворить разнообразным требованиям к резинам, применяемым в различных областях промышленности.

Для улучшения технологических свойств резиновых смесей, улучшения технических свойств резин, а также из экономических соображений широко применяется совмещение различных каучуков, а также совмещение каучуков с пластиками.

Многими исследованиями показано, что в абсолютном большинстве полимеры термодинамически несовместимы и при смешении нерастворимы друг в друге. Смеси полимеров представляют собой, как правило, микрогетерогенные системы и могут рассматриваться как дисперсии одного компонента в среде другого, причем полимер, образующий непрерывную структуру, будет являться дисперсионной средой, а другой, диспергированный в нем, дисперсной фазой. Свойства таких дисперсий определяются свойствами и соотношением компонентов, их взаимодействием, а также структурой полученной смеси полимеров, которая в свою очередь, зависит от множества факторов. При введении в смеси полимеров других компонентов, например ингредиентов, последние, как правило, неравномерно распределяются между полимерами, что приводит также к существенному изменению структуры и свойств смеси. Из широко распространенных полимеров установлена совместимость НК и СКБ, а также СКН-40 и поливинилхлорида.

Учитывая существование в настоящее время огромного числа различных полимеров, а также большое влияние на свойства смесей особенностей переработки (смешения, формования, вулканизации) можно представить трудности однозначного прогнозирования свойств резин на основе смесей каучуков, а также смесей каучуков и пластиков.

СМЕСИ КАУЧУКОВ

При получении резин на основе смесей каучуков обычно исходят из предположения, что их свойства, а также свойства резиновых смесей будут пропорциональны (аддитивны) соотношению каучуков в смеси. Практика показывает, что это предположение

не всегда выполняется, часто можно получить свойства лучше аддитивных, причем изменение различных свойств происходит неодинаково.

В производстве резиновых изделий широко применяется смешение каучуков для улучшения технологических свойств резиновых смесей. Совмещение СКД с другими каучуками (НК, СКИ-3, БСК) для улучшения его технологических свойств позволило широко внедрить этот полимер в производство резиновых изделий. Добавка НК в резиновые смеси на основе СКБ, СКД, СКИ-3 и других каучуков увеличивает клейкость и когезионную прочность резиновых смесей на их основе. Для повышения каркасности смесей на основе бутилкаучука их совмещают с СКЭПТ.

Введение небольших количеств маловязких каучуков в более вязкие позволяет существенно снизить вязкость резиновых смесей. Обычно резиновые смеси на основе комбинаций каучуков имеют небольшую усадку, хорошо формуются.

Для получения вулканизатов на основе смесей каучуков с высокими механическими свойствами необходимо подобрать вулканизующие вещества, обеспечивающие близкие кинетические характеристики вулканизации каучуков в смесях. Это не представляет большого труда при получении резин на основе смесей каучуков, обладающих примерно одинаковой непредельностью.

В смесях каучуков, сильно различающихся по непредельности, трудно обеспечить близкие скорости вулканизации каждого из полимеров и поэтому даже небольшие добавки каучуков с высокой непредельностью приводят к резкому ухудшению прочностиых свойств резин на основе предельных каучуков. Например, даже незначительные примеси НК и других высоконепредельных каучуков резко ухудшают свойства вулканизатов на осиове бутилкаучука и делают невозможным получение изделий на его основе.

Важной особенностью резии на основе смесей несовместимых каучуков является их повышенная по сравиению с резинами на основе индивидуальных каучуков динамическая выносливость, которая объясняется особенностями роста микродефектов в таких микрогетерогенных системах.

Небольшие добавки (до 25 масс. ч.) озоностойких и стойких к тепловому старению каучуков (СКЭПТ, хлоропреновый, хлорбутилкаучук) позволяют существенно повысить озоиостойкость и стойкость к тепловому старению резии иа основе иепредельных каучуков (НК, СКИ-3, СКД, СКС, СКН и др.).

На основе смесей полярных и неполярных каучуков можно получать резины, сочетающие маслобензостойкость с повышенной морозостойкостью (например, смеси СКД с СКН-40).

СМЕСИ КАУЧУКОВ И ПЛАСТИКОВ

Одним из способов модификации свойств резии является совмещение каучуков с пластиками и смолами. Важнейшими факторами, определяющими свойства таких смесей, помимо соотноше-

ния компонентов являются степень взаимного диспергирования полимеров и взаимодействие на границе раздела. Для приближенной оценки взаимодействия полимеров на границе раздела рекомендуется оценивать разницу значений параметров растворимости полимеров δ. Чем ближе по химической природе полимеры, тем меньше разница их параметров растворимости, тем больше их взаимодействие на границе раздела и тем вероятнее получение материала с высокими механическими свойствами.

Для улучшения взаимодействия каучуков и пластиков, а также для улучшения взаимного диспергирования желательно проводить их смешение при температурах выше температуры плавления пластиков. Высокого качества смешения и высоких механических свойств резин на основе смесей каучуков и пластиков можно добиться совмещением и совместной коагуляцией латексов соответствующих полимеров.

Из пластиков наибольшее применение в резиновой промышленности находят полиэтилен, полистирол и бутадиен-стирольные смолы с повышенным содержанием стирола, а также поливинилхлорид.

Полиэтилен. Полиэтилен $(—CH_2—CH_2—)_n$ является продуктом полимеризации этилена, которая может проводиться различными методами.

Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) получают при полимеризации этилена при высоком давлении (100—350 МПа) при температуре 200—300 °С по радикальному механизму в присутствии инициаторов полимеризации (кислорода, органических перекисей). Этим способом можно получать полимер с M 20—500 тыс.

Полиэтилен низкого давления (ПЭНД) получают полимеризацией этилена при низком давлении (до 1 МПа) при температуре не выше 70 °С по ионно-координационному механизму в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов в среде растворителя, который хорошо растворяет этилен и мало растворяет полимер, образующийся в процессе полимеризации. Этим способом можно получать полимеры с M 80—3000 тыс.

Полиэтилен среднего давления (ПЭСД) получается полимеризацией этилена при давлении 3—4 МПа и температуре 130—170 °С по ионному механизму с применением в качестве катализаторов оксидов металлов переменной валентности (главным образом оксида хрома) в растворителе, хорошо растворяющем мономер и полимер. Этим способом можно получать полимеры с M 300—400 тыс.

В зависимости от условий полимеризации получают продукты, несколько отличающиеся строением полимерной цепи, главным образом разветвленностью, что определяет различие их структуры и свойств. Большая разветвленность характерна для ПЭВД, что подтверждается повышенным содержанием метильных групп и этильных ответвлений, приходящихся на 1000 атомов углерода полимерной цепи:

	ПЭВД	ПЭНД	ПЭСД
Число групп CH_3 на 1000 атомов углерода			
общее	21,6	5,0	1,5
концевых	4,5	2,0	1,5
Этильные ответвления . . .	14,4	1,0	1,0

Благодаря высокой регулярности полимерной цепи, полиэтилен характеризуется высокой скоростью и большой степенью кристаллизации, что затрудняет проявление этим полимером высокоэластичных свойств, несмотря на очень низкую температуру стеклования (ниже —80 °С).

Различие в разветвленности полимерных цепей определяет отличие в степени кристаллизации полимеров, полученных различными способами, и соответственно в их плотности.

	ПЭВД	ПЭНД	ПЭСД
Степень кристалличности, %	50—65	75—85	80—90
Плотность, кг/м³	910—930	950—960	960—970

Основные физические свойства полиэтилена определяются молекулярной массой полимера и его плотностью, которая в свою очередь зависит от строения молекулярных цепей. Поэтому полиэтилены разделяют также на полимеры с низкой плотностью (ПЭНП) и на полимеры с высокой плотностью (ПЭВП). Таким образом, разветвленный полиэтилен высокого давления будет являться полиэтиленом низкой плотности, а полиэтилены низкого и среднего давления будут полиэтиленами высокой плотности. Ниже приведены свойства полиэтиленов низкой и высокой плотности:

	ПЭНП	ПЭВП
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	10—17	22—30
Относительное удлинение при разрыве, %	500—600	300—800
Модуль упругости при изгибе, МПа	120—160	650—750
Предел текучести при растяжении, МПа	9—16	22—27
Относительное удлинение в начале течения, %	15—20	10—12
Температура плавления, °С	105—108	120—125
Температура хрупкости, °С	—80÷—120	—100÷—150
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	10^{15}	10^{15}
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,2—2,3	2,1—2,4
Газопроницаемость $k_0 \cdot 10^{18}$, м²/(с·Па)		
по азоту	10,5	—
по водороду	57	—
по углекислому газу	122	—

Полиэтилен обладает высокой стойкостью к действию кислот, щелочей и водных растворов различных веществ. При 20 °С он не растворяется в органических растворителях, но при 80 °С растворим в алифатических и ароматических углеводородах и их галогенпроизводных. ПЭНП менее химически стоек, чем ПЭВП, обладающий более высокой кристалличностью.

Полиэтилен применяется для производства различных изделий бытового и технического назначения как защитный материал в агрессивных средах, как электроизоляционный материал, а также как упаковочный пленочный материал и т. д.

Он может структурироваться органическими перекисями и излучениями высокой энергии. Сшивание полиэтилена значительно повышает его теплостойкость и делает возможным применение изделий на его основе при 100—120 °С.

Полиэтилен хорошо совмещается с каучуками общего назначения, бутилкаучуком, этиленпропиленовым каучуком и полиизобутиленом. Низкомолекулярный полиэтилен применяется как полимерный пластификатор при производстве изделий медицинского и пищевого назначения.

Полиэтилен низкой плотности (высокого давления) при введении в каучуки повышает термопластичность резиновых смесей и улучшает их технологические свойства. При температурах ниже температуры плавления полиэтилена повышается твердость и напряжения при удлинении вулканизатов. Полиэтилен высокой плотности улучшает прочностные свойства резин на основе некристаллизующихся каучуков и может являться эффективным усилителем в цветных резинах, содержащих малоактивные наполнители — мел, каолин и др.

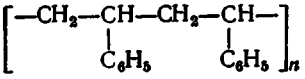
Усиливающий эффект полиэтилена низкой плотности меньше, чем полиэтилена высокой плотности.

Большое усиливающее действие оказывает полиэтилен высокой плотности в смесях на основе бутилкаучука, СКЭПТ и полиизобутилена. Композиции на основе этих полимеров применяются для изготовления изделий медицинского и бытового назначения, в кабельной промышленности, в промышленности строительных материалов и др.

Большое значение имеет применение полиэтилена низкой плотности в качестве упаковочной пленки для каучуков. Такую пленку нет необходимости удалять с поверхности каучука при подготовке его к смешению, так как небольшие количества полиэтилена, попадающие в резиновую смесь, практически не оказывают влияния на ее свойства, а также на свойства вулканизатов.

Полистирол. Полистирол получают полимеризацией мономерного стирола по радикальному механизму в присутствии различных инициаторов. Полимеризацию осуществляют в блоке, суспензии или эмульсии. Методом эмульсионной полимеризации можно получать полистирол в виде латекса и тонкодисперсного порошка.

Макромолекулы полистирола имеют преимущественно линейное строение. Звенья макромолекул соединяются между собой по типу «голова к хвосту»:



Фенильные группы расположены беспорядочно относительно основной цепи. Хаотичное расположение фенильных групп в макромолекуле препятствует возникновению кристаллических участков. Молекулярная масса полистирола колеблется от 3 до 900 тыс. в зависимости от метода получения. Наиболее однородный и высокомолекулярный полистирол образуется при эмульсионной полимеризации.

Аморфный полистирол при обычной температуре тверд, прозрачен и обладает высокой атмосферостойкостью. Полимер сохраняется в твердом аморфном состоянии до 80 °С, выше этой температуры полимер постепенно переходит в вязкотекучее состояние, а при 145—155 °С он может быть переработан в изделия прессованием.

Некоторые свойства полистирола приведены ниже:

Плотность, кг/м³	1050—1100
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	40—45
Относительное удлинение при разрыве, %	1—2
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$1 \cdot 10^{14}$—$1 \cdot 10^{15}$

Для повышения ударной вязкости полистирола его совмещают с каучуками (до 15 масс. ч.).

Из полистирола изготовляют детали радиоаппаратуры, предметы бытового назначения, игрушки, тару для упаковки фармацевтических препаратов и др.

Порошкообразный полистирол можно вводить в каучуки для повышения жесткости и твердости вулканизатов. Он является эффективным наполнителем для бутадиен-стирольных и изопрен-стирольных термоэластопластов.

Большее применение, чем полистирол, в резиновой промышленности находят бутадиен-стирольные смолы — сополимеры бутадиена с высоким (65—90%) содержанием стирола. Они получаются эмульсионной полимеризацией и в зависимости от состава имеют различные свойства:

	СКС-70	СКС-85	СКС-90	СКС-95
Плотность, кг/м³	1003	1027	1036	1045
Температура стеклования, °С	—1	37	45	51
Прочность при растяжении, МПа	6,5	20	27	—
Относительное удлинение, %	500	20	2	—

Эти смолы хорошо совмещаются с диеновыми каучуками и могут служить усилителями для них без введения активных наполнителей. При введении 20—60 масс ч. они повышают жесткость, прочность, твердость и износостойкость резин. Можно получать цветные резины с низкой плотностью. Их не рекомендуется смешивать с каучуками, имеющими малую непредельность (БК, СКЭПТ), так как при этом значительно замедляется вулканизация резиновых смесей.

Резины, содержащие бутадиен-стирольные смолы, обладают специфическими свойствами. При деформации до 30% они отличаются высокой твердостью и напряжениями при удлинении, обусловленными образованием непрерывной структуры пластика в каучуке и высоким взаимодействием на границе раздела. При больших (свыше 100%) деформациях, а также при повышении температуры происходит резкое снижение модулей упругости вулканизатов из-за разрушения армирующих структур пластика. Применение таких пластиков как усиливающих компонентов наиболее целесообразно при производстве жестких кожеподобных материалов, эксплуатирующихся в статических условиях или при относительно небольшой частоте малых деформаций.

Совмещение можно проводить на обычном смесительном оборудовании, однако необходимо предварительно подогреть смолу выше температуры плавления.

Широко используется композиция, полученная совместной коагуляцией латекса каучука СКМС-30АРКП и бутадиен-стирольной смолы СКС-85АК, взятых в соотношении 2 : 1. Выпускаемая в промышленном масштабе композиция известна как каучук БС-45АКН и используется для изготовления подошвенных кожеподобных и микропористых резин, а также при изготовлении линолеума, облицовочных материалов, эбонита и других изделий. Ненаполненные вулканизаты на основе БС-45АКН имеют следующие свойства:

Температура размягчения, °С	>42	Остаточное удлинение, %, не более	90
Температура хрупкости, °С	—52	Твердость по ТМ-2, усл ед., не менее	90
Прочность при растяжении, МПа, не менее .	11	Эластичность по отскоку, %, не менее	27
Относительное удлинение, %, не менее . .	340		

Поливинилхлорид. Поливинилхлорид является одним из важнейших пластиков, находящих широкое применение для производства самых разнообразных изделий. Он представляет собой высокомолекулярный продукт полимеризации винилхлорида, которая может проводиться различными способами. В промышленности поливинилхлорид получают полимеризацией в массе, суспензии или эмульсии. В основном это аморфный полимер (степень кристаллизации промышленного поливинилхлорида не выше 10%), свойства которого зависят от условий и степени полимеризации, которая для промышленных марок ПВХ находится в пределах от 200 до 2500.

Поливинилхлорид — термопластичный полимер с температурой стеклования 70—100 °С и температурой вязкого течения 150—220 °С в зависимости от молекулярной массы. При нормальных условиях это твердый высокопрочный материал:

Плотность, кг/м³	1350—1430
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	40—70
Относительное удлинение при разрыве, %	10—50

Стабилизированный, содержащий наполнители, поливинилхлорид (винипласт) является жестким конструкционным пластиком и обладает высокой механической прочностью, диэлектрическими свойствами, стойкостью ко многим химическим средам. Недостатком полимера является невысокая теплостойкость и низ-

кая ударопрочность, которая может быть повышена совмещением поливинилхлорида с небольшими количествами полярных каучуков (главным образом бутадиен-нитрильных). Жесткий поливинилхлорид широко применяется при изготовлении самых разнообразных изделий промышленного и бытового назначения.

При совмещении с низкомолекулярными пластификаторами повышаются эластические свойства полимера и снижается температура стеклования, однако ухудшаются прочностные свойства. Пластифицированный поливинилхлорид (пластикат) в зависимости от содержания пластификаторов (обычно 30—60%) имеет следующие характеристики:

Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	10—25
Относительное удлинение при разрыве, %	200—400
Морозостойкость, °С	—20÷—60

Он применяется в качестве изоляции проводов и кабелей, а также для изготовления мягких резервуаров, тары, трубок, лент, пленок, различных прокладок и др. Пластикат также применяется в промышленности для производства эластичной обуви.

Поливинилхлорид при нормальной температуре не набухает в пластификаторах, смеси порошкообразного поливинилхлорида с пластификатором (30—150% пластификатора от массы полимера) представляют собой пластично-вязкие пасты, получившие название *пластизолей*. Пластизоли обладают относительно высокой текучестью при больших напряжениях сдвига и невысоких температурах, что позволяет изготовлять из них изделия относительно сложной формы. При этом для них характерна очень высокая вязкость или даже полная потеря текучести при низких напряжениях сдвига, благодаря чему изготовленное изделие не теряет форму до затвердевания пластизоля. При нагревании пластизоля происходит поглощение пластификатора полимером, в результате чего он затвердевает во всем объеме без нарушения однородности системы. Пластизоли могут перерабатываться в изделия методами макания, заливкой в формы, распылением и др. В результате отверждения пластизолей получается высокоэластичный материал, имеющий разрушающее напряжение при растяжении 2—10 МПа и относительное удлинение 50—300%. Пластизоли используются при производстве искусственной кожи, изделий сложной конфигурации (обуви, перчаток), негорючих транспортерных лент для угольных шахт и др.

Большой интерес представляют смеси бутадиен-нитрильного каучука с содержанием НАК 26—40% и поливинилхлорида (ПВХ). Эти полимеры при смешении в растворах образуют гомогенные смеси. Небольшие добавки бутадиен-нитрильного каучука (10—20 масс. ч.) приводят к повышению морозостойкости ПВХ. Добавки же ПВХ (20—50 масс. ч.) приводят к увеличению прочности и сопротивления раздиру ненаполненных резин на основе СКН-26 и СКН-40.

Смешение полимеров можно проводить в обычном смесительном оборудовании; при этом повышается вязкость смесей, особенно если при смешении температура превышала 150 °С. Смеси, содержащие ПВХ, хорошо формуются, вулканизуются теми же вулканизующими агентами, что и бутадиен-нитрильный каучук.

Широко применяются смеси, полученные совместной коагуляцией латексов бутадиен-нитрильных каучуков и поливинилхлорида. Выпускают композиции СКН-40АКС или СКН-26АКС с 30% поливинилхлорида (каучуки СКН-26—ПВХ-30 и СКН-40—ПВХ-30). Наполненные смеси на основе этих каучуков характери-

зуются хорошими технологическими свойствами, хорошо формуются. Вулканизаты с 40 масс. ч. технического углерода марки ДГ-100 имеют:

Прочность при растяжении, МПа, не менее	20
Относительное удлинение, %, не менее . .	400
Остаточное удлинение, %, не более . .	25

Резины на основе СКН-26—ПВХ-30 разрушаются в среде озонированного воздуха (при концентрации озона 0,1%) не ранее, чем через 1440 мин, в то время как резины на основе СКН-26 разрушаются в этих условиях за 12—15 мин. Следует отметить, что при введении ПВХ в резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильных каучуков снижается их морозостойкость.

Смеси бутадиен-нитрильного каучука с поливинилхлоридом находят применение при производстве резиновых технических изделий, характеризующихся повышенной бензо- и маслостойкостью, озоностойкостью, негорючестью, стойкостью к тепловому старению.

В качестве усилителей каучуков используют также фенолоформальдегидные, анилинофенолоформальдегидные и мочевиноформальдегидные смолы. Сухие смолы являются эффективными усилителями бутадиен-нитрильных каучуков, при этом можно получать резины, существенно отличающиеся по твердости, с повышенной масло- и бензостойкостью. Эффект усиления бутадиенстирольных каучуков наблюдается при совмещении латекса с раствором смолы и последующей совместной коагуляции латексной смеси.

Литература

Кулезнев В. Н. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. Под ред. Р. Ф. Голда. Пер. с англ. М., «Химия», 1974. 328 с.

Чиркова Н. В., Захаров Н. Д., Орехов С. В. Резиновые смеси на основе комбинаций каучуков. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 62 с.

Огневская Т. Е. и др. Повышение атмосферостойкости резин за счет введения озоностойких полимеров. Темат. обзор. Сер. «Производство шин». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 57 с.

Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М., «Химия», 1972. 224 с.

Справочник резинщика. М., «Химия», 1971. 608 с.

Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. Изд. 3-е. М., «Химия», 1971. 615 с.

Справочник по пластическим массам. Изд. 2-е. перераб. и доп. В двух томах. Т. I. Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. М., «Химия», 1975. 448 с.

Часть III

ИНГРЕДИЕНТЫ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ИХ НАЗНАЧЕНИЕ

Натуральные, синтетические каучуки и латексы в чистом виде или в виде невулканизованных смесей не находят большого применения. Расход НК не превосходит 1% общего потребления, причем это количество почти полностью используется для изготовления клеев, изоляционной ленты и медицинского пластыря. Из синтетических каучуков в невулканизованном виде применяют только полихлоропрен для изготовления клея..

На практике применяются главным образом вулканизованные резиновые смеси — резины. Для придания резинам требуемых свойств каучуки смешивают с органическими или неорганическими, сыпучими или жидкими веществами и подвергают их затем вулканизации. Все эти вещества объединяют общим названием *ингредиенты,* что в переводе с латинского языка означает «входящие в состав».

Основные компоненты резиновых смесей в зависимости от их назначения делят на следующие группы:

каучуки и регенерат;

вулканизующие вещества;

ускорители вулканизации;

активаторы вулканизации;

противостарители;

пластификаторы;

наполнители активные, т. е. увеличивающие прочность вулканизатов, и неактивные;

компоненты специального назначения: порообразующие, замедлители подвулканизации, абразивные вещества, красители и др.;

вспомогательные материалы (например, опудривающие).

Кроме того, применяются вещества, которые облегчают обработку или изготовление резиновых смесей — диспергаторы ингредиентов, активаторы пластикации каучука, вещества, повышающие клейкость смесей.

Большинство ингредиентов изменяют свойства не только вулканизатов, но и резиновых смесей и влияют таким образом на их поведение в производственных процессах.

Полимерной основой всякой резиновой смеси является каучук (натуральный или синтетический).

Содержание каучука в резиновых смесях колеблется в весьма широких пределах (от 5—6% до 92%). Смеси, содержащие каучук и ингредиенты, необходимые только для вулканизации, называются *ненаполненными.* Ниже приведен состав неиаполненной смеси, в которую в качестве активаторов вулканизации введены оксид цинка и стеариновая кислота:

	Содержание, масс. ч.
Каучук	100,0
Сера	2—3,5
Ускоритель	0,5—2
Оксид цинка	5
Стеариновая кислота	1

Перечень компонентов, входящих в состав резиновой смеси, с указанием их содержания в заводской практике называют *рецептом смеси.* Запись рецептов ведут по установлеиным правилам. Каждый рецепт имеет свой номер и шифр. В рецепте часто указывают также иазвание смеси, ее плотиость, цвет в невулканизованном и вулканизованном виде, пластичиость каучука в смеси, твердость вулканизата и кольцевой модуль для контроля качества смеси.

Обычно в рецепте записывают:

1) содержание каждого ингредиента в масс. ч. на 100 масс. ч. каучука;

2) содержание каучука и ингредиентов в смеси в % (масс.);

3) содержание каучука и ингредиентов в смеси в % (об.);

4) содержание ингредиентов в кг (*рабочий рецепт*), соответствующее загрузочной емкости оборудования, на котором изготовляется смесь.

В табл. III.1 приведена форма записи рецепта.

Очень важна запись объемного содержания каучука и ингредиентов в смеси, по ней легче всего сравнить расход материалов в случае применения разных смесей. Поскольку выпуск большинства резиновых изделий учитывается в штуках, погонных и квадратных метрах, а не в массовых единицах, такая запись позволяет сравнивать расход материалов при использовании смесей различной плотности.

Материалы, применяемые в производстве резины (каучуки и ингредиенты), должны удовлетворять требованиям государственных стандартов (ГОСТ) или технических условий (ТУ). Соответствие этих материалов ГОСТ и ТУ проверяют в стандартных резиновых смесях.

При выборе и разработке ингредиентов для резиновых смесей необходимо, чтобы они не меняли свой химический состав при достаточно длительном хранении, не меняли физических свойств в результате изменения аллотропной формы, кристаллизации и

Таблица III.1. Форма записи рецепта

Ингредиенты	Плотность, кг/м³	Содержание				Рабочий рецепт (для резиносмесителя), кг
		масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	% (масс.)	% (об.)	об. ч.*	
Каучук смокед-шитс	930	100,00	63,49	77,21	107,53	96,500
Сера	2070	2,75	1,74	0,96	1,33	2,600
Меркаптобензтиазол	1410	0,75	0,48	0,38	0,53	0,700
Оксид цинка	5570	5,00	3,17	0,64	0,89	4,750
Стеариновая кислота	920	3,00	1,91	2,31	3,26	2,900
Фенил-β-иафтиламин	1190	1,00	0,63	0,61	0,85	0,950
Технический углерод ДГ-100	1810	45,00	28,58	17,89	24,86	43,00
Всего		157,50	100,00	100,00	139,25	151,400

* Содержание в об. ч. = содержание масс. ч. : плотность.

других факторов; имели высокую дисперсность и хорошие технологические свойства (удобство транспортировки, взвешивания, легкость диспергирования и др.). Такие свойства ингредиентов, как токсичность, летучесть, неприятный запах могут стать препятствием для их применения. Наконец, при разработке рецепта резиновой смеси необходимо учитывать экономические факторы.

Глава 10

ВУЛКАНИЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

ВУЛКАНИЗАЦИЯ

Впервые превращение пластичного каучука в резину было обнаружено при нагревании каучука с серой (Ч. Гудьир, Т. Гэнкок). Этот процесс получил название «вулканизации». В результате вулканизации каучук теряет пластические свойства, становится эластичным и прочным и приобретает другие, характерные для резины, свойства. Можно утверждать, что только благодаря открытию вулканизации каучук стал технически ценным материалом. Однако ни повышенная температура, ни наличие серы не являются обязательными условиями для осуществления вулканизации. Превращение каучука в резину может происходить под действием ионизирующих излучений при пониженных температурах или при нагревании в присутствии органических перекисей, фенолоформальдегидных смол и т. д.

Одна из первых теорий вулканизации, основанная на результатах точных экспериментальных данных, была предложена Вебером. Он вулканизовал каучуки с различными количествами серы в течение разного времени и при разных температурах. Определяя затем содержание связанной серы (не извлекаемой при экстракции ацетоном), Вебер установил, что при вулканизации происходит химическая реакция присоединения серы к каучуку, причем конечным продуктом присоединения является сульфид состава $(C_5H_8S)_n$. Наиболее убедительным доказательством протекания химической реакции между серой и каучуком при вулканизации является установленная в дальнейшем неспособность к вулканизации гидрированного каучука.

В 1910 г. Оствальд выдвинул теорию, рассматривающую вулканизацию как физическое явление, основой которого является адсорбция серы каучуком. Химическому взаимодействию серы с каучуком Оствальд придавал второстепенное значение.

Эти теории имели ряд недостатков, но они возбудили интерес к вулканизации, в результате чего были предприняты многочисленные дальнейшие исследования этого процесса.

С развитием химии высокомолекулярных соединений возникла так называемая «мостичная» теория вулканизации. Согласно этой теории сера образует при вулканизации поперечные связи (мостики) между макромолекулами каучука, поэтому для вулканизата характерна трехмерная сетчатая структура. Под термином «вулканизация» в настоящее время понимают не только химическую реакцию образования сетчатой структуры, но и технологический процесс.

Образование поперечных связей между молекулами каучука при вулканизации происходит постепенно. Одной из основных характеристик образующейся пространственной сетки является среднечисловая M_c отрезков цепей полимера между соседними узлами сетки вулканизата. Плотность сшивания, т. е. количество поперечных связей в единице объема вулканизата ν определяется как $\nu = \rho/2M_c$, где ρ — плотность вулканизата.

В процессе образования пространственной структуры с увеличением степени поперечного сшивания происходит уменьшение M_c и соответственно увеличение ν.

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

$$E_\infty = \frac{g\rho RT}{M_c}$$

где g — постоянная, в зависимости от условий деформации g меняется от 1 до 3 (при одноосном растяжении 3); R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Одновременно повышается твердость материала. Изменение прочности зависит от многих факторов. Так, при вулканизации НК серой в зависимости от содержания присоединенной серы (рис. III.1), а значит и от густоты вулканизационной сетки, сначала (до содержания связанной серы около 5%) происходит увеличение прочности при растяжении вулканизатов. Такой вулканизат имеет свойства мягкой резины. При дальнейшем увеличении содержания связанной серы (до 9—10%) прочность вулканизатов снижается, материал становится жестким, кожеподобным. Если содержание связанной серы еще больше увеличить, то прочность вулканизата снова возрастет, и он превратится в твердый эбонит. Повышение прочности на первом участке кривой объясняется увеличением числа молекулярных цепей, ответственных за напряжение. При достижении определенной степени сшивания расстояние между некоторыми узлами в результате неравномерности сшивания становится слишком малым, что затрудняет ориентацию молекулярных цепей



Рис. III.1. Влияние содержания связанной серы на прочность при растяжении и относительное удлинение вулканизатов НК:

1 — относительное удлинение; *2* — прочность при растяжении.

при растяжении, приводит к локальным перенапряжениям и, следовательно, к разрыву цепей в этих местах. Дальнейшее увеличение прочности связано с переходом от высокоэластической деформации к упругой и прочность в этом случае будет обусловлена чисто химическими связями.

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

Для получения резин с заданным комплексом свойств необходимо обеспечить определенную степень поперечного сшивания каучуков путем введения в резиновые смеси определенного количества вулканизующих веществ (например, величина M_c для мягких резин составляет 1—10 тыс.). При этом число образовавшихся поперечных связей будет зависеть от природы каучука, природы и содержания вулканизующего вещества, условий вулканизации.

К вулканизующим веществам относятся компоненты резиновых смесей, осуществляющие в процессе вулканизации сшивание макромолекул каучука в пространственную структуру. К ним отиосятся: сера, некоторые органические полисульфиды, диамины, органические перекиси, хиноны и их производные, диазосоединения, оксиды некоторых металлов (цинка, свинца, кадмия, магния), различные смолы и др.

В связи с тем, что в промышленности находят все большее применение СК новых типов, из которых многие не вулканизуются серой, число соединений, применяемых в качестве вулканизующих веществ, значительно возросло. Однако до настоящего времени массовая продукция резиновой промышленности (шины, резиновые технические изделия, обувь) изготовляется главным образом из непредельных каучуков, вулканизуемых серой в присутствии ускорителей.

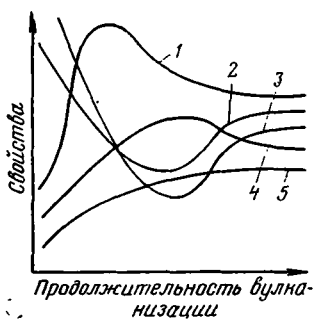
Степень (плотность) поперечного сшивания при вулканизации можно определить по величине равновесного модуля или по степени набухания вулканизатов.

При вулканизации каучука в присутствии определенного количества вулканизующего агента свойства вулканизата изменяются не монотонно, а по характерным кинетическим кривым, часто имеющим максимум или минимум.

Типичные кривые, характеризующие изменения физико-механических свойств при вулканизации НК и СКС серой в присутствии ускорителя вулканизации, введенного в необходимом количестве, представлены на рис. III.2 и III.3. При рассмотрении кривых можно обнаружить, что свойства изменяются с разной скоростью, и значения максимумов и минимумов на разных кривых не всегда

совпадают. Тем не менее в течение некоторого времени при вулканизации сохраняются постоянными большинство показателей оптимальных эксплуатационных свойств резин.

Наименьшая продолжительность вулканизации, за которую достигаются оптимальные показатели основных физико-механических свойств вулканизатов, называется *оптимум вулканизации*. Продолжительность периода вулканизации, в течение которого сохраняются оптимальные или близкие к ним показатели, носит название *плато вулканизации*.



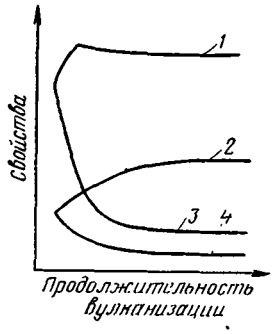


Рис. III.2. Изменение физико-механических свойств НК в процессе вулканизации (при 135 °С):

1 — прочность при растяжении; *2* — относительное удлинение; *3* — набухание в растворителе; *4* — эластичность; *5* — твердость.

Рис. III.3. Изменение физико-механических свойств СКС-30АРК в процессе вулканизации:

1 — прочность при растяжении; *2* — модуль эластичности; *3* — относительное удлинение; *4* — остаточное удлинение.

Процесс вулканизации очень сложен. Помимо основного процесса образования поперечных связей в результате взаимодействия полимера с вулканизующим агентом происходят и побочные химические процессы — циклизации и модификации полимерных цепей, перегруппировки образовавшихся вулканизационных связей, термической и окислительной деструкции цепей полимера и вулканизационных связей. По мере исчерпания вулканизующего агента и замедления процесса структурирования роль побочных процессов увеличивается, что может привести к ухудшению свойств вулканизата при увеличении продолжительности вулканизации, т. е. к *перевулканизации, или реверсии*. С технической точки зрения изменение свойств вулканизата, следующее за оптимумом вулканизации, нежелательно.

В оптимуме вулканизации максимальные или лучшие показатели характерны для прочности при растяжении, напряжения при определенном удлинении, сопротивления истиранию, устойчивости вулканизата к старению. Однако показатели таких свойств, как сопротивление раздиру или сопротивление образованию и разраста-

нию трещин при многократных деформациях более высоки у недовулканизованных образцов. Показатели таких свойств, как эластичность по отскоку, морозостойкость, озоностойкость, устойчивость к набуханию, остаточное удлинение и накопление остаточных деформаций при сжатии, динамический гистерезис имеют лучшие значения в области слабой перевулканизации. Влияние степени вулканизации на свойства резин существенно зависит от природы каучука.

Характер изменения напряжения при определенном удлинении в процессе вулканизации при определенном содержании вулканизующего агента в резиновой смеси представлен на рис. III.4. Кинетика вулканизации до достижения оптимума (т. *В*) характеризуется *индукционным периодом*, или периодом подвулканизации (*АБ*), и *главным периодом* (*БВ*). Индукционный период определяет длительность нахождения резиновой смеси в вязкотекучем состоянии от начала нагревания до начала структурирования. Главный период — это продолжительность вулканизации от начала сшивания до момента оптимума вулканизации. Для получения изделия с оптимальными свойствами необходимо, чтобы индукционный период был достаточно продолжительным, главный период — очень коротким, плато вулканизации (*ВГ*) — очень широким, *АБ'ВГ'* — идеальная кривая изменения напряжения при удлинении в процессе вулканизации.

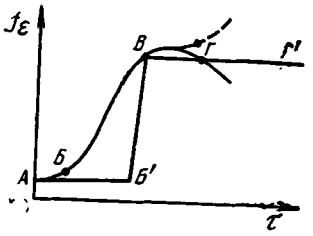


Рис. III.4. Зависимость напряжения при заданном удлинении f_ε от продолжительности вулканизации τ.

Характер изменения свойств резиновых смесей при вулканизации зависит от природы эластомера, условий вулканизации (температуры, среды), природы и содержания вулканизующих агентов.

Одним из наиболее существенных факторов, обусловливающих продолжительность вулканизации и определяющих качество изделия, а также производительность труда при их производстве является скорость вулканизации.

Методы определения скорости и оптимума вулканизации. Главным фактором, определяющим скорость вулканизации, является скорость образования поперечных связей, которая может быть определена как химическими, так и физическими методами. К химическим методам относятся различные способы определения скорости присоединения вулканизующего агента, например серы, в процессе вулканизации. Обычно химические методы применяются для лабораторных исследований.

Так как в процессе вулканизации происходит связывание полимера в непрерывную пространственную структуру, то он теряет способность к растворению в различных растворителях и приобретает способность к ограниченному набуханию. Набухание опреде-

ляется как взаимодействием полимер — растворитель, так и густотой вулканизационной сетки. Скорость изменения набухания от продолжительности вулканизации характеризует скорость вулканизации, а минимальное значение набухания свидетельствует об оптимуме вулканизации. Скорость процессов деструкции и структурирования при вулканизации можно оценить методом золь-гель — анализа, который сводится к определению изменения содержания растворимой (золь) и нерастворимой (гель) фракций, а также степени набухания последней в растворителе. На основании теории строения сеток, используя метод золь-гель—анализа можно определить M_c, ν и другие величины, характеризующие изменение параметров вулканизационной сетки в процессе вулканизации.

Одним из наиболее распространенных и важнейших методов оценки скорости и оптимума вулканизации является определение физико-механических свойств в зависимости от продолжительности процесса. Скорость вулканизации может быть определена по времени достижения оптимума вулканизации, а также по скорости изменения некоторых свойств. На основании анализа кинетических кривых определяют технический оптимум и плато вулканизации при данной температуре (пределы продолжительности вулканизации, в течение которой сохраняются оптимальные или близкие к ним свойства резины, участок *ВГ* на рис. III.4). Методы определения скорости и оптимума вулканизации по изменению физико-механических свойств достаточно трудоемки, поэтому широко распространены методы определения скорости вулканизации по изменению вязкости резиновой смеси (на сдвиговых ротационных вискозиметрах) и изменению динамического модуля сдвига (на вулкаметрах и реометрах, например на реометре Монсанто) в зависимости от продолжительности прогрева резиновой смеси при температуре вулканизации.

Применение вулкаметров и реометров позволяет достаточно быстро оценить такие важнейшие кинетические характеристики вулканизации, как период подвулканизации, скорость вулканизации в главном периоде, время достижения оптимума вулканизации, плато вулканизации. Существенное влияние на скорость вулканизации оказывает температура. Зависимость скорости вулканизации от температуры обычно выражают *температурным коэффициентом вулканизации* K_{10}, который определяют как отношение промежутков времени, необходимых для получения одинаковой степени вулканизации при двух температурах, отличающихся на 10 °С

$$K_{10} = \frac{\tau_{t_1}}{\tau_{t_1+10}}$$

Температурный коэффициент вулканизации колеблется от 1,8 до 2,5 и зависит от состава резиновой смеси и от температуры вулканизации, при которой он определяется.

Для расчетов изменения скорости вулканизации от температуры принимают, что скорость вулканизации при изменении тем-

пературы на 10 °С изменяется приблизительно в 2 раза, т. е. $K_{10}=2$.

Влияние природы поперечных связей на свойства вулканизатов. В процессе вулканизации различными вулканизующими агентами химическая природа образующихся поперечных связей может различаться. Природа вулканизационных связей оказывает существенное влияние на свойства вулканизата. Это влияние обусловлено, с одной стороны, длиной поперечной связи, а с другой стороны, устойчивостью образовавшейся связи при действии тепла и химических агентов. Так, например, при вулканизации серой образуются различные связи:

Тип связи	Энергия связи, кДж/моль	Тип связи	Энергия связи, кДж/моль
—C—S_x—C—	<270	—C—S—C—	286
—C—S—S—C—	270	—C—C—	353

Это приводит к различию в теплостойкости и стойкости к старению получающихся вулканизатов. Полисульфидные связи, склонные под действием тепла и химических агентов к распаду и перегруппировке, ухудшают теплостойкость вулканизатов, способствуют накоплению остаточной деформации под действием постоянных напряжений, уменьшают стойкость к перевулканизации.

При увеличении длины поперечной связи до определенной величины облегчается перегруппировка молекулярных цепей под действием механических напряжений. Это объясняет повышенные прочностные свойства, эластичность и сопротивление образованию трещин при многократных деформациях у резин, содержащих более длинные полисульфидные поперечные связи по сравнению с углерод — углеродными.

Как правило, наилучшим комплексом физико-механических свойств обладают вулканизаты, содержащие одновременно поперечные связи различной химической природы.

Определенное влияние на свойства вулканизатов оказывает также распределение вулканизационных связей в структуре вулканизата.

СЕРА

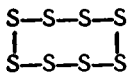
Сера принадлежит к веществам, которые в свободном состоянии образуют несколько аллотропных форм с ограниченной термостабильностью. Наиболее распространена α-форма — устойчивые при обычной температуре прозрачные желтые кристаллы ромбической системы. Ромбическая сера имеет плотность 2070 кг/м³ и температуру плавления 112,8 °С; она легко растворяется в сероуглероде и частично в каучуке.

При медленном охлаждении расплавленной серы образуется β-форма — моноклинная сера, представляющая собой длинные темно-желтые иглы с температурой плавления 119 °С и плотностью

1960 кг/м³. Эта форма нестабильна при температурах ниже 96 °С и при хранении медленно превращается в ромбическую серу. Моноклинная сера растворяется в каучуке значительно хуже ромбической.

При быстром охлаждении расплавленной серы, например при выливании ее в холодную воду, получается аморфная, или так называемая пластическая, нерастворимая сера. При хранении аморфная сера также превращается в ромбическую. Известны и другие кристаллические и аморфные формы серы.

Различия свойств кристаллических модификаций серы обусловлены не различным числом атомов в молекуле, а неодинаковой структурой кристаллов. Молекула элементарной серы представляет собой стабильный восьмичленный цикл



Средняя энергия связи S—S в цикле составляет 243—260 кДж/моль.

Интересны изменения, происходящие при нагревании расплавленной серы. При 113—160 °С расплавленная сера является подвижной жидкостью. При дальнейшем нагревании она темнеет и становится очень вязкой (рис. III.5); к 170 °С вязкость серы возрастает в 2000 раз. Это может быть объяснимо только образованием полимеров серы S_n (где n достигает 1000 атомов); такой полимер — μ-форма — может с большой скоростью распадаться на нестабильные фрагменты S_8, S_6, S_2 и только при 300 °С вновь приобретает подвижность. Эти изменения указывают, что при повышенных температурах образуются новые виды серы, которые, очевидно, оказывают некоторое влияние на процесс вулканизации.

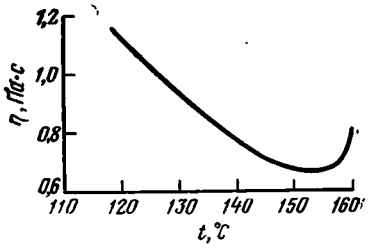


Рис. III.5. Зависимость вязкости η жидкой серы от температуры t.

Для введения в резиновые смеси используют серу в тонкодисперсном состоянии. В резиновой промышленности применяют природную молотую серу высшего сорта со следующими характеристиками:

	Содержание, %		Содержание, %
Сера, не менее	99,9	Мышьяк	Отсутствие
Зола, не более	0,05	Влага, не более	0,05
Органические вещества, не более	0,06	Кислотность в пересчете на H_2SO_4, не более	0,005

Молотая сера получается дроблением комовой серы с последующим отвеиванием. Состав и свойства молотой отвеянной серы не отличаются от состава и свойств комовой серы, из которой она получена. Если серу сильно измельчают с разогреванием до температуры, близкой к 100 °С, начинается частичный переход ее из ромбической модификации в моноклинную. Получаемая таким способом сера весьма склонна к комкованию и при длительном хранении полностью превращается в ромбическую. Образовавшиеся кристаллы серы — более твердые и сыпучие и меньше комкуются при смешении с каучуком. Поэтому сера, забракованная вследствие комкования, после длительного хранения становится пригодной для производства.

Подготовка серы. Как правило, серу на заводах резиновой промышленности не просеивают. Только для изготовления некоторых специальных изделий ее пропускают через сита.

Если в сере содержится значительное количество сернистой кислоты, сита быстро изнашиваются. Для нейтрализации кислоты и увеличения срока службы сит к сере перед просеиванием добавляют 0,5% мела или 2% углекислой магнезии.

Для предотвращения распыления серы ее предварительно смешивают с вазелиновым маслом или парафином в специальном смесителе (100 масс. ч. серы, 5 масс. ч. вазелинового масла или парафина). Эти добавки должны быть учтены при составлении рецептов резиновых смесей. В производственных помещениях цеха должна быть установлена вентиляция для удаления распыленных в воздухе мелких кристалликов и паров серы, которая способна испаряться при обычной температуре; при температуре вулканизации 125—165 °С упругость паров серы весьма значительна. Тонкодисперсная сера с воздухом образует взрывчатые смеси.

Поведение серы в резиновых смесях. Во избежание подвулканизации при изготовлении смесей в резиносмесителях серу обычно вводят не в смеситель, где при смешении развивается высокая температура, а при последующей обработке смеси. Некоторые смеси, предназначенные для тонкостенных изделий, подвергают очистке на червячных фильтр-прессах до полного удаления крупных частиц ингредиентов или их агломератов. В этом случае серу вводят после очистки смеси (во избежание подвулканизации).

При смешении на вальцах серу в некоторых случаях вводят в самом начале до введения других ингредиентов.

Только при гомогенном распределении серы в смеси можно получить однородный вулканизат. Поэтому изучение процессов растворимости, диффузии и кристаллизации серы в каучуке весьма важно для выбора правильного технологического режима смешения серы с каучуком.

Каучук является растворителем серы: с повышением температуры растворимость возрастает, при охлаждении смеси — уменьшается, при этом получается пересыщенный раствор, из которого избыток серы вновь кристаллизуется.

При температуре вулканизации 140 °С растворимость серы в НК составляет 10 г на 100 г каучука.

На рис. III.6 показаны кривые растворимости и предельного пересыщения серы в НК в зависимости от температуры. Ниже кривой *2* сера находится в устойчивом растворенном состоянии, а между кривыми *1* и *2* часть серы в растворе находится в метастабильном состоянии.

При охлаждении резиновых смесей наблюдается выделение серы в виде мелких капель; сера частично диффундирует на поверхность и кристаллизуется на ней, или, как говорят, «выцветает». Выцветания не происходит при обычной температуре, если содержание серы в резиновой смеси не превышает содержания, соответствующего растворимости ее в данном каучуке при комнатной температуре. Ингредиенты, вводимые в резиновую смесь, особенно наполнители, пластификаторы и регенерат уменьшают выцветание серы.

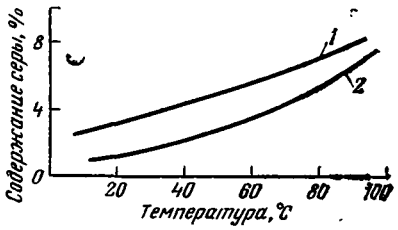


Рис. III.6. Влияние температуры на растворимость и предельное пересыщение серы в НК:
1 — предельное пересыщение; *2* — растворимость.

Избыток серы, выделившийся при охлаждении смеси в виде дендритов или ромбических кристаллов, при повторном нагревании легко растворяется, причем получаются вполне однородные вулканизаты. Однако кристаллизация серы снижает клейкость резиновых смесей, что иногда создает технологические трудности. Растворимость серы (г на 100 г каучука) при разных температурах в различных каучуках показана ниже:

	25 °С	40 °С	50 °С	80 °С
Натуральный	1,3	1,55—2,0	3,3	5,1
Бутадиен-стирольный с 23,5% стирола	1,0	1,8	3,4	6,1
Бутадиен-нитрильный				
с 25% акрилонитрила	0,4	0,8	1,5	3,0
с 39% акрилонитрила	0,3	0,5	1,1	2,1
Бутилкаучук	—	0,06	0,8	1,7
Этиленпропиленовый	—	0,5	0,9	2,0

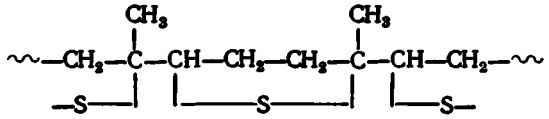
Основным способом предотвращения выцветания серы из резиновой смеси является применение ее нерастворимой μ-формы. При низких температурах хранения резиновых смесей полимерная сера (μ-форма), особенно подвергнутая специальной стабилизации, не переходит в устойчивую α-форму, а при температуре вулканизации такое превращение происходит очень быстро, и вулканизация серой, находящейся в α- и μ-формах протекает практически с одинаковой скоростью. Применение нерастворимой μ-формы серы способствует повышению прочности связи между деталями многослойных резиновых изделий.

Для вулканизации каучуков, содержащих двойные связи, сера применяется совместно с ускроителями и активаторами вулканизации. Содержание серы в резиновых смесях определяется природой полимера, природой и содержанием ускорителя вулканизации и других ингредиентов. Обычно оно не превышает 3,0 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. Лишь для производства эбонита в каучук вводят до 50 масс. ч. серы.

В отсутствие ускорителей вулканизации структурирование непредельных каучуков проходит очень медленно и требует затрат большого количества энергии. При повышенной температуре (выше 150 °С) происходит распад восьмичленного циккла по ионному или радикальному механизму в зависимости от природы примесей, содержащихся в каучуке.



Активированная сера взаимодействует с реакционноспособными участками молекул каучука (например, с α-метиленовыми группами или двойными связями). При этом образуется некоторое количество поперечных полисульфидных связей или персульфгидрильных групп, которые в дальнейшем перегруппировываются с образованием связей различных типов — полисульфидных с меньшей сульфидиостью, дисульфидных и др. Основная часть серы в отсутствие ускорителей вулканизации присоединяется к цепочкам НК внутримолекулярно с образованием циклических сульфидов:



В присутствии ускорителей вулканизации сера в основном присоединяется с образованием поперечных связей различной природы. Резины, полученные с применением серы, характеризуются высокими прочностными свойствами, эластичностью и большой выносливостью при многократных деформациях вследствие широкого набора поперечных связей различной энергии. Однако из-за наличия полисульфидных связей они не стойки к тепловому старению.

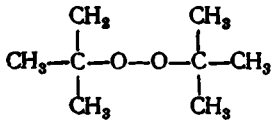
ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРЕКИСИ

Для вулканизации каучуков, не содержащих двойных связей (силоксанового, фторкаучука, этиленпропиленового и др.), широкое применение получили органические перекиси, стабильные при температурах переработки полимеров (примерно до 100 °С) и легко распадающиеся на радикалы при температурах вулканизации (130 °С и выше).

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.

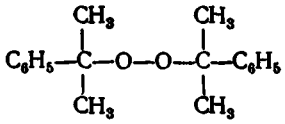
Ассортимент перекисей для вулканизации каучуков постоянно расширяется. Наиболее широкое распространение получили: перекись ди-трет-бутила, перекись дикумила и перекись бензоила.

Перекись ди-трет-бутила



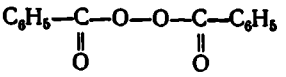
— бесцветная жидкость с температурой кипения 111 °С, взрывоопасна. Период полураспада при 160 °С 22—25 мин. Температура вулканизации в ее присутствии 140—170 °С. Существенным недостатком является высокая летучесть этой перекиси, что осложняет переработку резиновых смесей и не позволяет проводить вулканизацию без давления. Полученные вулканизаты практически не имеют неприятного запаха. Перекись ди-*трет*-бутила наиболее эффективна для вулкаиизации каучуков с небольшой непредельностью, например, СКТВ.

Перекись дикумила



— белый кристаллический продукт с температурой плавления 39—42 °С. Для предотвращеиия комкования ее обычно смешивают с карбонатом кальция или пластификатором. Период полураспада при 160 °С 5—6 мин. Перекись дикумила дает возможность перерабатывать резиновые смеси при температуре до 100 °С. Температура вулканизации в ее присутствии 135—260 °С. Вулканизаты имеют неприятный запах. Она применяется для вулканизации силоксановых, уретановых, этиленпропиленовых, фторкаучуков, а также непредельных полимеров.

Перекись бензоила



— белый кристаллический порошок с температурой плавления 104 °С, взрывается при температуре 113 °С. Техиический продукт

обычно содержит около 50% разбавителя (обычно пластификатора). Период полураспада при 100 °С 24 мин. При переработке резиновых смесей перекись вызывает опасность подвулканизации. Температура вулканизации в ее присутствии 100—300 °С. Применяется в основном при вулканизации силоксановых каучуков.

Для быстрой вулканизации силоксановых каучуков в среде горячего воздуха без давления применяется перекись 2,4-дихлорбензоила. Вулканизацию проводят при температуре 90—300 °С.

Содержание перекиси в резиновой смеси в зависимости от природы полимера и вида применяемой перекиси изменяется в широких пределах от 0,5 до 10 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

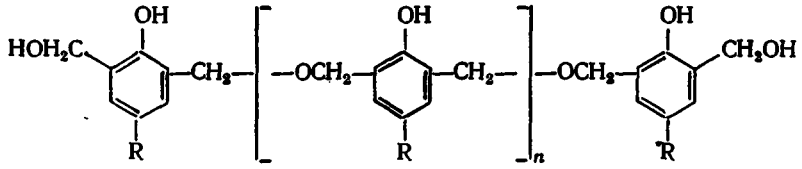
Вулканизаты, полученные с применением перекисей, имеют высокую теплостойкость и стойкость к тепловому старению, вследствие образования в процессе вулканизации термостойких С—С связей.

Наличие в резиновых смесях соединений кислого характера, а также акцепторов свободных радикалов (например, противостарителей и др.) замедляет вулканизацию перекисями, а иногда и полностью подавляет ее.

Возможна вулканизация перекисями совместно с небольшим количеством серы. В этом случае в вулканизатах, кроме связей С—С, образуются также моно-, ди- и полисульфидные связи, повышающие прочностные и эластические свойства резин, однако несколько снижающие стойкость к тепловому старению.

ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

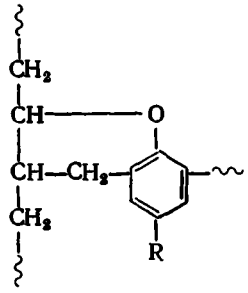
Для вулканизации непредельных каучуков, а особенно каучуков с малой непредельностью (бутилкаучук, СКЭПТ), используют различные фенолформальдегидные смолы, из которых наибольшее значение имеют смолы общей структуры



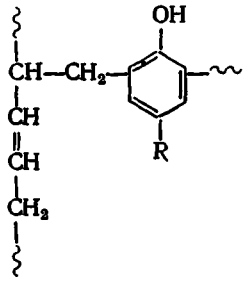
где R — *трет*-бутил (C_4H_9) или *трет*-октил (C_8H_{17}), n=0—6.

Важнейшим критерием, определяющим вулканизационную активность смол, является наличие в них метилольных и метиленэфирных групп, содержание которых должно быть не менее 3%. Механизм поперечного сшивания смолами сложный. При температуре вулканизации смолы могут распадаться на свободные радикалы, которые взаимодействуют с водородом α-метиленовой группы или двойной связью. Бóльшее значение имеет непосредственное

присоединение смол к каучуку как по двойной связи с образованием хромановых структур и выделением воды



так и по месту отрыва водорода α-метиленовой группы, также с выделением воды:



Характеристика смол, широко применяемых для вулканизации в резиновой и шинной промышленностях приведена в табл. III.2.

Вулканизация смолами активируется хлоридами некоторых металлов ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$; $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$) или хлорсодержащими полимерами (хлоропреновым каучуком, хлорсульфирован-

Таблица III.2. **Характеристика фенолформальдегидных смол**

Название	Торговое наименование	Молекулярная масса	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м³	Содержание метилольных групп, %
п-трет-Бутилфенолформальдегидная смола	Фенофор Б	500—600	65—80	1100	⩾12
п-трет-Октилфенолформальдегидная смола	Фенофор О	900—1200	75—90	1040	⩾9
Бромметилированная* *п-трет*-бутилфенолформальдегидная смола	Фенофор ББ	1000—1400	60—80	—	⩾10

* Содержание Br не менее 3,5±0,25%.

ным полиэтиленом) в присутствии оксидов металлов. Возможно непосредственное галогенирование смол, которое приводит к повышению их вулканизационной активности.

Смолы представляют собой твердую хрупкую прозрачную массу, которую перед применением необходимо измельчать. Содержание смол в резиновых смесях составляет обычно 5—12 масс. ч. Температура вулканизации 140—180 °С.

Вследствие образования в процессе вулканизации термостойких С—С и С—О—С поперечных связей резины, полученные с использованием смол в качестве вулканизующих веществ, имеют высокую теплостойкость и стойкость к тепловому старению.

Смолы нашли широкое применение для вулканизации бутилкаучука, а также его смесей с СКЭПТ при производстве диафрагм и варочных камер, используемых при вулканизации автомобильных покрышек.

ВУЛКАНИЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА ДРУГИХ ТИПОВ

Для вулканизации непредельных каучуков предложено много различных вулканизующих веществ, большинство из которых — соединения, распадающиеся на свободные радикалы, или бифункциональные органические соединения.

При действии соединений, распадающихся на свободные радикалы и способных отрывать от молекул каучуков атомы водорода, находящиеся в α-положении по отношению к двойной связи, образуются макрорадикалы полимеров. Эти макрорадикалы в результате рекомбинации образуют углерод — углеродные поперечные связи. К таким веществам относятся диазосоединения типа диазоаминобензола $C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5$, гексахлорэтан $CCl_3{-}CCl_3$, активированный тиомочевиной, дибензтиазолилдисульфид и некоторые другие. Эти вулканизующие вещества не находят широкого практического применения по технологическим или экономическим соображениям.

Бифункциональными соединениями, активно структурирующими непредельными каучуки, являются ароматические динитрозосоединения, дитиолы, некоторые полигалоидные соединения (например, гексахлор-*п*-ксилол) и некоторые другие. Присоединение бифункциональных соединений к каучуку происходит по различным механизмам.

Дитиолы (например, 1,3-димеркаптобензол $HS{-}(C_6H_4){-}SH$) присоединяются к каучукам по двойной связи уже в процессе переработки резиновых смесей, однако из-за подвулканизации резиновых смесей в их присутствии и сильного неприятного запаха они не нашли практического примеиеиия.

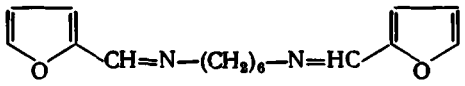
Ароматические динитрозосоединения (например, *п*-динитрозобензол) структурируют непредельные каучуки очень активно уже при комнатной температуре и по этой причине, а также из-за высокой токсичности не применяются.

Практическое применение для вулканизации бутилкаучука находит *п*-хинондиоксим (ПХДО) HON=  =NOH, превращающийся при действии окислителей (PbO_2, Pb_3O_4 и др.) в *п*-динитрозобензол, который и обеспечивает поперечное сшивание. Вулканизация может проходить также при введении в каучуки динитросоединений (например, динитробензола), которые в присутствии восстановителей (PbO) также превращаются в динитрозосоединения.

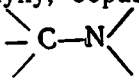
Иногда в качестве вулканизующего вещества используют гексахлор-*п*-ксилол (ГХПК) $CCl_3—C_6H_4—CCl_3$. При вулканизации происходит присоединение вулканизующего вещества к полимеру с выделением HCl. При взаимодействии двух трихлорметильных групп с молекулами каучука образуется поперечная связь. Вулканизация ГХПК активируется аминами (например, дифенилгуанидином) и оксидами металлов.

При вулканизации практически всеми бессерными вулканизующими веществами образуются термостойкие поперечные связи, что определяет высокую стойкость к тепловому старению получаемых резин. Выбор тех или иных бессерных вулканизующих веществ определяется в основном их технологическими свойствами и стоимостью.

Актнвными вулканизующими веществами для фторкаучуков являются основания Шиффа, например, продукт конденсации фурфурола и гексаметилендиамина N,N′-бис-(фурфурилиден)-1,6-гексаметилендиамин (торговое наименование бифургин)

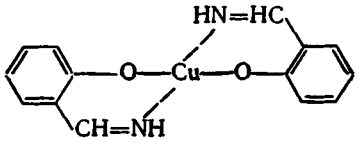


Это белый кристаллический порошок с температурой плавления 44—45 °С.

Механизм вулканизации в присутствии бифургина сложный и не до конца выясненный. В процессе вулканизации вулканизующие вещества присоединяются к каучуку, образуя термостойкие поперечные связи, содержащие группу  . Бифургин применяется в основном для вулканизации фторкаучука типа СКФ-26.

Содержание вулканизующего вещества в смеси составляет не более 5 масс. ч. Для связывания выделяющегося HF вулканизацию проводят в присутствии оксида магния.

Для вулканизации фторкаучука типа СКФ-32 используют внутрикомплексное соединение — салицилальимин меди (торговое наименование СИМ).



Это темно-зеленый кристаллический порошок с температурой плавления 207—217 °С. Содержание вулканизующего вещества в смеси составляет не более 5 масс. ч.

ИОНИЗИРУЮЩИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

При действии ионизирующих излучений высокой энергии на полимеры происходит их ионизация. В результате ряда превращений первично образовавшиеся ионы и свободные электроны преобразуются в радикалы и ион-радикалы, взаимодействие которых в свою очередь приводит к сложным химическим реакциям — деструкции, структурированию, циклизации, изомеризации, выделению газообразных продуктов и др. Направление этих реакций зависит от природы полимера и ингредиентов, входящих в состав полимерной композиции. Преобладающими реакциями под действием ионизирующих излучений (например, γ-излучений) являются реакции структурирования. Однако в каучуках, содержащих четвертичные атомы углерода (бутилкаучук, полиизобутилен), преобладают процессы деструкции.

При структурировании каучуков при облучении образуются углерод — углеродные поперечные связи, подобные связям, образующимся при вулканизации перекисями, и получаются теплостойкие вулканизаты.

Наиболее склонны к сшиванию под действием γ-излучения каучуки, содержащие боковые винильные группы (например, СКБ). Высокой способностью к радиационной вулканизации обладают также бутадиен-нитрильные и силоксановые каучуки.

Радиационная вулканизация может проводиться без нагревания и в отсутствие вулканизующих агентов. Однако для обеспечения комплекса технологических и эксплуатационных свойств резин в каучук вводят наполнители, пластификаторы и противостарители.

Эффективность радиационной вулканизации оценивается по величине дозы излучения, при которой достигаются оптимальные свойства вулканизатов. Для получения оптимальных свойств радиационных вулканизатов необходима поглощенная доза 0,2—0,5 МДж/кг. Для вулканизации смесей на основе силоксановых каучуков оптимальные дозы не превышают 0,10 МДж/кг. Для повышения эффективности радиационной вулканизации в резиновые смеси можно вводить сенсибилизирующие добавки, способствующие снижению величины оптимальных доз до 0,3—0,5 МДж/кг. К таким добавкам относятся вещества, увеличивающие число свободных радикалов, металлы переменной валентности, их соли и

оксиды, алифатические полигалогенсодержащие соединения, а также вещества, способные образовать дополнительную сетку в результате радиационно-инициированной прививки к молекулам каучука — акрилаты, дималеимиды и др.

Радиационная вулканизация наиболее эффективна для получения резин на основе предельных каучуков (фторкаучуки, силоксановые, СКЭП).

Литература

Гофман В. Вулканизация и вулканизующие агенты. Пер. с нем. Под ред. И. Я. Поддубного. Л., «Химия», 1968. 464 с.

Вулканизация эластомеров. Под ред. Г. Аллигера, И. Сьетуна. Пер. с англ. М., «Химия», 1967. 428 с.

Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М., «Химия», 1972. 302 с.

Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичёв В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М., «Химия», 1976. 368 с.

Химические добавки к полимерам. Справочник. М., «Химия», 1973. 272 с.

Кузьминский А. С., Федосеева Т. С., Махлис Ф. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, № 3, с. 285—293.

Тарасова З. Н., Догадкин Б. А. В кн.: Пневматические шины. Под ред. А. Ф. Баденкова, В. Ф. Евстратова, П. И. Захарченко. М., «Химия», 1969, с. 243—262.

Дегтева Т. Г. В кн.: Достижения науки и технологии в области резины. М., «Химия», 1969, с. 131—153.

Глава 11

УСКОРИТЕЛИ И АКТИВАТОРЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ, ЗАМЕДЛИТЕЛИ ПОДВУЛКАНИЗАЦИИ

Вулканизация каучука только серой — весьма длительный процесс. Получаемые вулканизаты обладают невысокой механической прочностью вследствие протекающих одновременно с вулканизацией процессов окисления и модификации каучука.

Еще со времени открытия вулканизации ставились опыты по сокращению продолжительности этого процесса путем введения в смеси различных химических веществ — ускорителей вулканизации.

Ускорителями вулканизации обычно называют химические соединения, которые вводят в смесь каучука с другими ингредиентами для ускорения процесса вулканизации и улучшения физико-механических свойств резины.

Некоторые ускорители одновременно являются вулканизующими веществами. Так, например, тиурамы и полисульфидные ускорители при температуре вулканизации могут вулканизовать некоторые каучуки без применения элементарной серы. Активность большинства ускорителей повышается при введении так называемых *активаторов,* например, оксида цинка, стеариновой кислоты и др.

Вещества, являющиеся ускорителями вулканизации для одного вида каучука, могут полностью утратить свойства ускорителей и играть иную роль в смесях на основе другого каучука. Например, дибензтиазолилдисульфид, являясь ускорителем вулканизации натурального и бутадиен-стирольных каучуков, служит замедлителем подвулканизации и пластификатором для наирита.

Ускорители вулканизации могут защищать резины от старения и оказывать другие воздействия, подробно описанные ниже. Вначале развития резиновой промышленности широкое применение в качестве ускорителей серной вулканизации НК получили оксиды и гидроксиды щелочноземельных металлов и некоторые амфотерные оксиды. К таким ускорителям, названным *неорганическими,* относятся оксиды магния и свинца, гидроксид кальция, а также оксид цинка. После открытия *органических* ускорителей эти оксиды стали применяться как *активаторы вулканизации.* Наиболее широко применяется оксид цинка, но в отдельных случаях — оксиды магния, кадмия, висмута и др.

Применение органических ускорителей внесло самые существенные изменения в процесс вулканизации каучука. Они значительно улучшают технические свойства вулканизатов, повышают сопротивляемость резиновых изделий старению, создают возможность получения однородных массивных изделий, сокращают продолжительность вулканизации (табл. III.3), в результате чего в несколько раз уменьшается потребность в оборудовании и расход энергии, увеличивается производительность труда.

Таблица III.3. **Физико-механические свойства вулканизатов НК, полученных с использованием неорганических и органических ускорителей**

Ингредиенты	Состав смеси, масс. ч.			
	1	2	3	4
Смокед-шитс	100	100	100	100
Сера	9	9	6	3
Оксид магния	—	5	—	—
Оксид свинца	—	—	10	—
Оксид цинка	—	—	—	5
Стеариновая кислота	—	—	—	1
Меркаптобензтиазол	—	—	—	0,7

Свойства вулканизатов

Продолжительность вулканизации при 151 °С, мин	1		2		3		4	
	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
10	0,9	1085	7,8	920	18,6	890	21,0	920
30	4,2	1065	16,1	900	17,0	890	27,6	840
60	10,2	1020	5,8	545	15,2	875	23,0	820
120	2,0	420	—	—	13,6	830	21,0	840

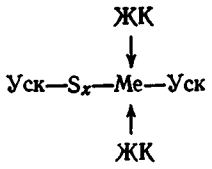
Вследствие применения органических ускорителей расширилось использование резины в технике и появилась возможность изготавливать изделия непосредственно из латекса; потребовались также повышение общей технической культуры производства и более строгий контроль производственных процессов.

Органические ускорители принадлежат к самым различным классам органических соединений. В настоящее время предложено весьма большое число ускорителей (до нескольких сот наименований), многие из которых по действию совершенно тождественны.

На практике, однако, используют сравнительно небольшое число ускорителей, причем четыре—пять из них имеют массовое применение и еще несколько ускорителей, отличающихся особыми свойствами, применяют для специальных целей.

Нет единой теории, объясняющей действие ускорителей. Предполагают, что в результате взаимодействия серы, ускорителей и активаторов вулканизации образуются промежуточные соединения (сульфидирующий комплекс), и присоединение серы к цепи каучука происходит за счет дальнейших превращений этих соединений. Природа промежуточных соединений и механизм процесса различны для ускорителей разного типа.

Наиболее быстрой стадией вулканизации является реакция образования сульфидирующего комплекса, строение которого схематически можно представить следующим образом:



где Уск — ускоритель; ЖК — жирная кислота; Ме — активатор.

Сульфидирующий комплекс взаимодействует с двойной связью или с α-метилеиовой группой макромолекул каучука с образованием полисульфидных подвесок, содержащих фрагменты ускорителя:

$$Ка—S_x—Уск$$

где Ка — каучук; Уск — ускоритель.

В результате реакции полисульфидных подвесок с немодифицированными молекулами каучука или друг с другом образуются поперечные связи, причем при их образовании существенную роль играют свободные ускорители и активаторы вулканизации. Если в процессе сшивания образуются полисульфидные связи, то при повышенных температурах они участвуют в дальнейших реакциях с компонентами вулканизующей группы, которые приводят к уменьшению степени сульфидности поперечных связей, а в некоторых случаях к образованию циклических структур и уменьшению степени сшивания.

Вследствие образования активных промежуточных соединений серы с компонентами вулканизующей группы энергия активации процесса вулканизации снижается с 126—147 кДж/моль для серной вулканизации до 76—126 кДж/моль для вулканизации с ускорителями. Это приводит к ускорению процесса поперечного сшивания. В присутствии ускорителей существенно улучшается эффективность использования серы, уменьшается степень модификации молекулярных цепей каучука и степень сульфидности

поперечных связей. Изменение структуры и свойств вулканизатов, изменение скорости вулканизации зависит от природы применяемых ускорителей, соотношения компонентов вулканизующей группы (главным образом от отношения ускоритель : сера), а также от природы полимера.

УСКОРИТЕЛИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Выбор ускорителей для резиновых смесей определяется многими факторами. Хотя большинство ускорителей может сократить продолжительность вулканизации до заданной по технологическому режиму, однако для специфических случаев подходящими оказываются всего один, два из них. До настоящего времени еще не найдено универсального ускорителя.

При выборе ускорителя следует учитывать:

влияние ускорителя на поведение резиновых смесей в производственных операциях и на кинетику вулканизации;

влияние других ингредиентов смеси на активность ускорителя,

требуемые технические свойства вулканизата;

физические, химические и техиологические свойства применяемого ускорителя;

токсичность;

стоимость.

Рассмотрим влияние перечисленных факторов на выбор ускорителя.

Влияние ускорителей на кинетику вулканизации. Резиновые смеси, содержащие ускоритель, не должны преждевременно вулканизоваться при смешении, каландровании, шприцевании, а также при хранении (выдерживании) смесей и их сырых отходов. При производственных операциях ускоритель должен хорошо диспергироваться в каучуке. Наиболее желательно, чтобы вулканизация в присутствии ускорителей протекала с достаточным индукционным периодом, высокой скоростью в главном периоде и большим плато вулканизации.

Для определения времени начала подвулканизации резиновых смесей находят через какой промежуток времени наступает изменение вязкости, пластичности или модуля сдвига при прогреве смесей при 100—120 °С. Эта температура прогрева соответствует температуре, при которой обычно проводят каландрование, шприцевание, а часто и смешение.

Полученные результаты учитывают при выборе режима переработки резиновой смеси. Наиболее удобны для переработки резиновые смеси, у которых подвулканизация не наблюдается при прогреве в течение 30 мин при 100 °С.

Необходимо также учитывать, что действие ускорителя активно проявляется при определенной температуре, соответствующей эффективному распаду промежуточных соединений. Эту температуру условно называют *критической температурой действия ускорителя*

(рис. III.7). Ее можно определить по точке перегиба на кривых зависимости времени до начала вулканизации от температуры. Несмотря на то, что критическая температура действия ускорителя зависит от его содержания в резиновой смеси и от природы полимера, она показывает, при каких температурах возможна переработка резиновых смесей, содержащих данный ускоритель вулканизации, без опасности подвулканизации. При использовании ускорителей, обеспечивающих большой индукционный период вулканизации опасность подвулканизации уменьшается. На стойкость резиновых смесей к подвулканизации оказывают также влияние ингредиенты резиновых смесей.

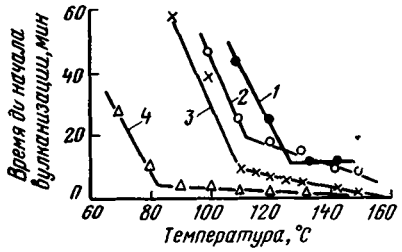


Рис. III.7. Влияние различных ускорителей вулканизации на зависимость времени до начала вулканизации смеси на основе НК от температуры:

1 — дибензтиазолилдисульфид (0,7 масс. ч.); *2* — меркаптобензтиазол (0,7 масс. ч.); *3* — тетраметилтиурамдисульфид (0,4 масс. ч.); *4* — диметилдитиокарбамат цинка (2 масс. ч.).

Способность ускорителей к диспергированию в смесях весьма различна. Очень многие порошкообразные ускорители плохо диспергируются в каучуке; иногда это зависит от способа сушки ускорителей в процессе их производства. Для производства пригодны только тонкодисперсные ускорители, которые после синтеза могут быть высушены без прессования и плавления. Еще лучше диспергируются ускорители, высушенные во взвешенном, распыленном состоянии. Для уменьшения пыления обычно применяют гранулированные ускорители. Ускорители, вводимые в смеси в незначительных количествах, при плохой способности к диспергированию неравномерно распределяются в каучуке. Лучшим способом получения равномерной дисперсии ускорителей в смесях является введение ускорителей в виде заранее приготовленных концентрированных маточных смесей с каучуком или паст. Пасты являются дисперсиями ускорителя в вазелине, вазелиновом масле или в жирных кислотах. Они с успехом применяются в отечественной резиновой промышленности.

Маточная смесь представляет собой смесь 100 масс. ч. каучука с 15—20 масс. ч. ускорителя (в зависимости от активности ускорителя). Такие смеси можно хранить в течение продолжительного времени. Для лучшего диспергирования порошкообразных ускорителей полезно прибавлять в смесь каолин, способствующий перетиранию ускорителей и облегчающий диспергирование.

Ускорители различным образом влияют на все стадии процесса вулканизации. От типа применяемого ускорителя зависит длительность индукционного периода, скорость собственно вулканизации (главный период) и величина плато вулканизации (рис. III.8).

Для технологии величина плато вулканизации имеет большое значение. Так, в сложном изделии, изготовляемом из различных резиновых смесей, оптимум вулканизации одновремеино во всех частях изделия является трудно достижимым. Поэтому возможность длительной вулканизации изделия без перевулканизации отдельных его частей позволяет достигать равномерной вулканизации всего изделия. Это важно и для сплошных массивных изделий, которые вследствие плохой теплопроводности резины медленно вулканизуются внутри.

Большое плато вулканизации является также лучшей гарантией выносливости специальных теплостойких резин в условиях эксплуатации при повышенной температуре.

Величина плато вулканизации зависит не только от свойств применяемого ускорителя, но и от природы каучука, от содержания ускорителя, от соотношения серы и ускорителя в смеси, от характера и содержанія применяемых противостарителей.

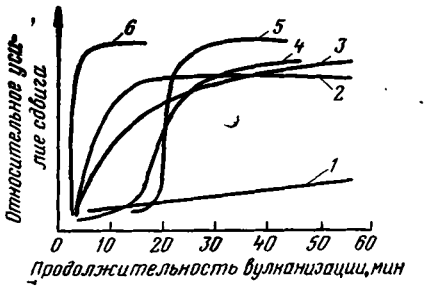


Рис. III.8. Зависимость кинетики вулканизации серой ненаполненных смесей на основе НК при 144° С (по усилию сдвига) от типа ускорителя:

1 — без ускорителя; *2* — меркаптобензтиазол; *3* — дифенилгуанидии; *4* — дибензтиазолилдисульфид; *5* — N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид; *6* — диметилдитиокарбамат цинка

В зависимости от температуры критического действия, а также по влиянию на скорость вулканизации в главном периоде условно можно разделить ускорители по активности вулканизационного действия на ультраускорители, ускорители высокой и средней активности и ускорители замедленного действия.

Некоторые ингредиенты резиновых смесей оказывают значительное действие на активность ускорителей. Например, большинство веществ кислого характера задерживает вулканизацию. Многие наполнители, особенно технический углерод, коллоидная кремнекислота, каолин, адсорбируют ускорители, поэтому иеобходимо увеличивать содержание последних в резиновых смесях.

Совместное действие ускорителей. Заслуживает особого внимания вопрос о совместном действии двух или более ускорителей, одновременно присутствующих в смеси.

Многие ускорители в процессе вулканизации взаимно активируются. Используя различные системы ускорителей можно влиять на свойства вулканизатов: изменять кривую «нагрузка — растяжение», повышать напряжения при определеином удлинении и прочностные свойства даже в отсутствие наполнителей (рис. III.9).

Двойные системы ускорителей по оказываемому ими действию на вулканизацию каучуков могут быть разделены на следующие группы:

1. Системы с взаимной активацией ускорителей (рис. III.9, *а*).

2. Системы с активацией одного ускорителя. Вулканизационная активность таких систем не превосходит активности входящего в систему наиболее сильного ускорителя в случае самостоятельного его применения в эквимолекулярной концентрации (рис. III.9, *б*).

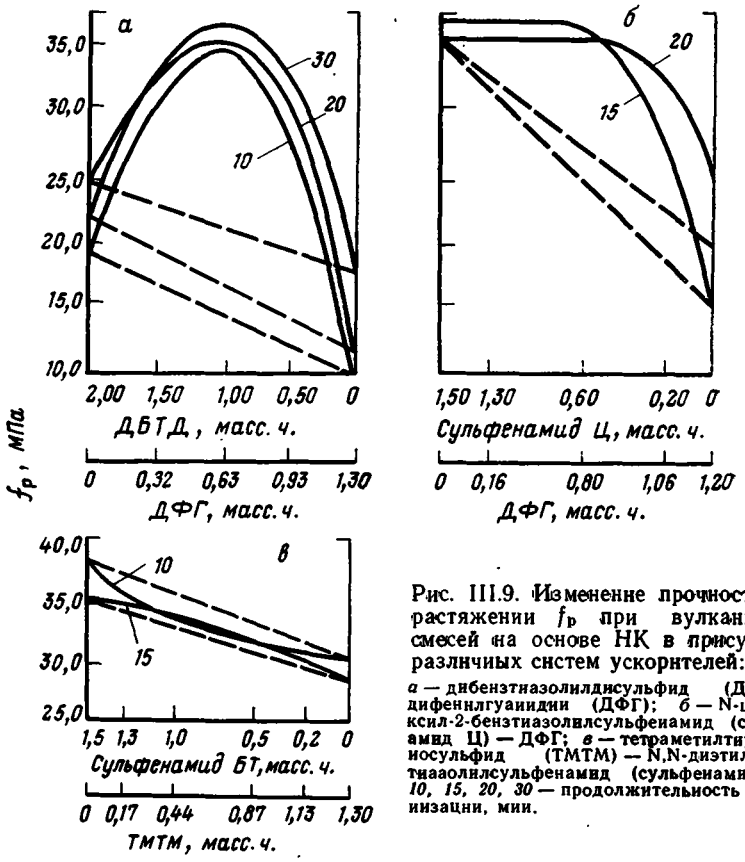


Рис. III.9. Изменение прочности при растяжении $f_р$ при вулканизации смесей на основе НК в присутствии различных систем ускорителей:

а — дибензтиазолилдисульфид (ДБТД) — дифенилгуанидин (ДФГ); *б* — N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид (сульфенамид Ц) — ДФГ; *в* — тетраметилтиураммоносульфид (ТМТМ) — N,N-диэтил-2-бензтиазолилсульфенамид (сульфенамид БТ); *10, 15, 20, 30* — продолжительность вулканизации, мин.

3. Системы с аддитивным действием ускорителей вулканизации (рис. III.9, *в*).

Взаимное активирование в двойной системе ускорителей вызвано взаимодействием ускорителей друг с другом через стадию промежуточного комплекса.

Почти всегда смеси ускорителей начинают проявлять активность при более низкой температуре, чем отдельные входящие в их состав ускорители, и в производственных операциях могут вызывать подвулканизацию смесей. В некоторых случаях при использовании смесей ускорителей наблюдается увеличение индукционного периода вулканизации при увеличении скорости вулканизации

в главном периоде. Их применение позволяет также в некоторых случаях избежать выцветания ускорителей из резиновой смеси вследствие того, что при общем повышении содержания ускорителей каждый из них может находиться в концентрациях, обеспечивающих его растворимость.

Влияние ускорителей на эксплуатационные свойства вулканизатов. Ускорители различных типов по разному влияют на природу поперечных связей, образующихся в каучуке при вулканизации. Это в значительной степени и определяет основные физико-механические свойства вулканизатов. Путем подбора соответствующих ускорителей и их содержания можно изменять напряжения при растяжении и удлинения вулканизатов в требуемых пределах. Они оказывают влияние на прочностные и динамические свойства вулканизатов, а также на теплостойкость и сопротивление вулканизатов тепловому старению.

Свойства ускорителей. Одним из важных требований к ускорителям является постоянство состава. Оно полностью соблюдается в случае индивидуальных веществ определенного химического строения. Такие вещества можно характеризовать физическими константами (например, температурами плавления), которые будут определять степень чистоты данного продукта, а следовательно, и его активность. Важным свойством ускорителей является неизменность их состава при хранении, так как от состава зависит и их активность.

Химический состав и физические свойства ускорителей будут определять их растворимость и диффузию в резиновых смесях, что необходимо особенно учитывать при получении резин на основе смесей каучуков.

Для ускорителей переменного состава (например, продуктов конденсации альдегидов с аминами) физические константы не могут характеризовать их состав и поэтому требуется проверять действие этих ускорителей в процессе вулканизации на контрольных резиновых смесях.

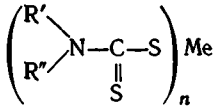
Очень важно, чтобы ускорители не разлагались в процессах предварительной обработки резиновых смесей, а при вулканизации не давали летучих продуктов, выделение которых способствует образованию пор в вулканизате.

При выборе ускорителей вулканизации для производства различных изделий, особенно применяемых в медицине, быту или пищевой промышленности, необходимо учитывать их влияние на запах, вкус и цвет резин, а также их склонность к выцветанию ввиду малой растворимости в каучуке.

Ускорители вулканизации, как и другие ингредиенты резиновых смесей, не должны быть токсичными. Это важно не только в отношении свойств резин, но, главным образом, с точки зрения санитарных условий труда в резиновой промышленности. Степень токсичности выражается величиной предельно допустимой концентрации (ПДК) данного вещества в воздухе производственных помеще-

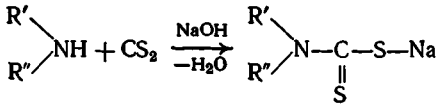
ний. Чем ниже эта величина, тем токсичнее вещество. Для уменьшения концентрации порошкообразных ингредиентов в производственных помещениях они часто выпускаются в гранулированном виде. Наиболее распространенной классификацией ускорителей вулканизации, применяемой и в Советском Союзе, является классификация по химическому составу. Согласно этой классификации важнейшие органические ускорители разделяются на следующие группы: дитиокарбаматы, тиурамсульфиды, тиазолы; сульфенамиды, гуанидины, продукты конденсации альдегидов с аминами, ксантогенаты, производные тиомочевины, ускорители специального назначения.

Дитиокарбаматы — различные производные дитиокарбаминовой кислоты общей формулы



где R′ и R″ — углеводородные радикалы (алкил, циклоалкил, арил); Me — металл или аммониевое основание.

Дитиокарбаматы получают конденсацией сероуглерода с соответствующими вторичными аминами, как правило, в присутствии едкого натра или органического основания



При взаимодействии натриевых солей дитиокарбаминовой кислоты, растворимых в воде, с солями некоторых металлов можно получить соответствующие дитиокарбаматы. Характеристика наиболее распространенных в качестве ускорителей вулканизации производных дитиокарбаминовой кислоты приведена в табл. III.4.

Все дитиокарбаматы являются ультраускорителями. Критическая температура действия в смесях на основе НК составляет около 80 °С.

Вследствие высокой активности ускорителей резиновые смеси с дитиокарбаматами обладают очень большой склонностью к подвулканизацин и высокой скоростью вулканизации. Если вулканизация проводится при температуре выше 115—125 °С, то наблюдается быстрая реверсия свойств вулканизата. В этом случае необходимо вводить в смеси активаторы вулканизацин — оксиды металлов и жирные кислоты. При вулканизации дитиокарбаматами образуются поперечные связи разиой степени сульфидности, и вулканизаты имеют высокие механические и динамические свойства.

Дитиокарбаматы натрия, пиперидина и диметиламина растворимы в воде и поэтому применяются в виде водных растворов при производстве маканых изделий из латексов. Их можно применять при вулканизации тонкостенных изделий в воде при температуре 90—95 °С, часть ускорителей поглощается каучуком из водного раствора.

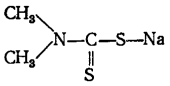
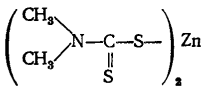
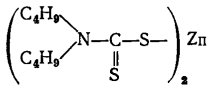
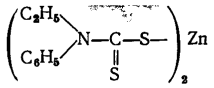
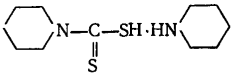
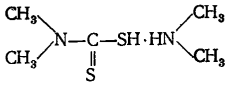
При использовании цинковых солей дитиокарбаминовой кислоты при увеличении длины углеводородного радикала у атома азота улучшается стойкость к подвулканизации резиновых смесей и расширяется плато при повышении температуры вулканизации. Вследствие увеличения растворимости ускорителя в резиновых смесях наблюдается меньшее его выцветание. При вулканизации с дитиокарбаматами не наблюдается изменения окраски цветных резин. Эти ускорители, как правило, не оказывают влияния на запах и цвет резин. Дибутил- и фенилэтилдитиокарбаматы цинка нетоксичны и применяются в резинах для производства изделий, используемых в пищевой промышленности. Вулканизаты, содержащие дитиокарбаматы цинка отличаются высокой стойкостью к тепловому старению.

Цинковые соли дитиокарбаминовых кислот находят наиболее широкое применение при производстве изделий из латексов методами ионного отложения и желатинирования, при производстве самовулканизующихся и быстро вулканизующихся клеев и паст, применяемых при ремонте камер и шин. Содержание их в резиновых смесях составляет от 0,1 до 1,0 масс. ч., в некоторых случаях до 3 масс. ч.

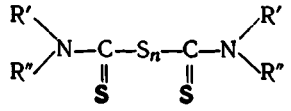
Кроме цинковых и натриевых солей дитнокарбаминовых кислот известны также соли висмута, свинца, кадмия, меди, никеля и кобальта. По вулканизационной активности они отличаются от солей цинка. Более высокую активность по сравнению с цинковыми солями имеют дитиокарбаматы меди и висмута, несколько меньшую — производные кадмия и свинца. Дитиокарбаматы никеля и кобальта оказываются очень малоэффективными ускорителями, однако проявляют очень высокую эффективность как противостарители при защите резин от светового старения.

В резиновых и латексных смесях дитиокарбаматы оказывают взаимоактивирующее действие (по-видимому, за счет увеличения общей растворимости). Дитиокарбаматы сильно активируются гуанидинами. Тиурамсульфиды и тиазолдисульфиды несколько замедляют их вулканизующее действие. Дитиокарбаматы при небольшом содержании (0,1—0,8 масс. ч.) применяются для увеличения вулканизационной активности систем ускорителей при разработке быстровулканизующихся смесей на основе СК при производстве изделий непрерывными способами вулканизации (например, в кабельной промышленности). С большой эффективностью они применяются для повышения скорости вулканизации резиновых смесей на основе БК и СКЭПТ.

Таблица III.4. **Характеристика ускорителей класса дитиокарбаматов**

Название и химическая формула	Торговое наименование	Молекулярная масса	Температура плавления продукта, °С		Плотность, кг/м³	Внешний вид
			чистый	технический		
Диметилдитиокарбамат натрия 	Карбамат МН	143,2	[illegible]	—	—	Кристаллический порошок белого цвета
Диметилдитиокарбамат цинка 	Карбамат МЦ, метилцимат, вулкацит L	305,8	257	240—250	1670—1750	Порошок белого цвета
Дибутилдитиокарбамат цинка 	Карбамат БЦ, бутилцимат, вулкацит LДВ	474,1	112	95—108	1210—1240	Порошок кремового цвета
Фенилэтилдитиокарбамат цинка 	Карбамат ЭФЦ, вулкацит Р экстра N	458	208	200	1460—1510	Порошок белого цвета
Пентаметилендитиокарбамат пиперидина 	Карбамат ПМП, вулкацит Р, ускоритель 552	246,4	179	61—163	1310—1200	Порошок от белого до кремового цвета
Диметилдитиокарбамат диметиламина 	Ускоритель К-45	166,3	—	29—130	—	Порошок белого цвета

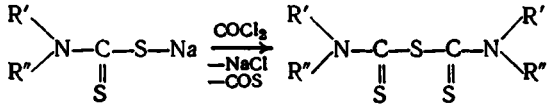
Тиурамсульфиды — ускорители вулканизации, строение которых выражается общей формулой



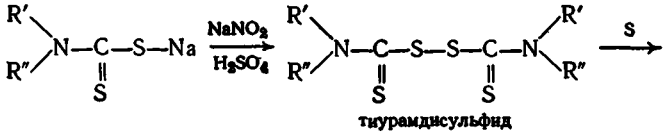
где R′ и R″ — углеводородные радикалы; n=1, 2, 4.

В зависимости от n различают тиураммоно-, тиурамди- и тиурамтетрасульфиды.

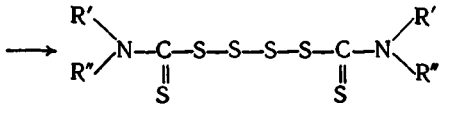
Тиураммоносульфиды получаются при действии фосгена на соответствующий дитиокарбамат натрия, а тиурамди- и тиурамтетрасульфиды — окислением дитиокарбамата натрия оксидами азота в присутствии серной кислоты.



тиураммоносульфид



тиурамдисульфид



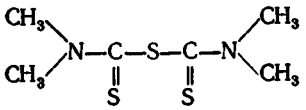
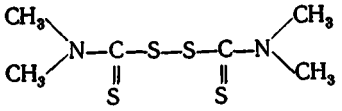
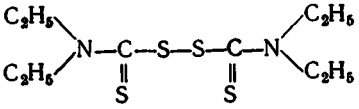
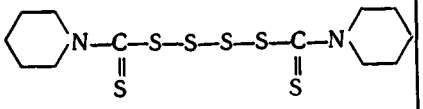
тиурамтетрасульфид

Характеристика наиболее распространенных в качестве ускорителей вулканизации тиурамсульфидов приведена в табл. III.5.

Все ускорители этого класса являются ускорителями очень высокой активности. Критическая температура их действия при вулканизации совместно с серой в смесях на основе НК составляет около 110 °С. Тиурамсульфиды растворимы в каучуках и хорошо в них распределяются.

При переработке резиновые смеси, содержащие тиурамсульфиды, склонны к подвулканизации, хотя и существенно меньше, чем с дитиокарбаматами. Стойкость к подвулканизации у смесей с тиураммоносульфидами выше, чем с ди- и тетрасульфидами. Кинетика вулканизации резиновых смесей тиурамсульфидами с серой характеризуется практическим отсутствием индукционного периода и высокой скоростью в главном периоде. При температуре вулканизации не выше 140 °С наблюдается широкое плато вулканизации. Необходимо присутствие активаторов вулканизации; из которых наибольшей активностью обладают оксиды цинка и кадмия. Другие оксиды практически не активируют вулканизацию тиурам-

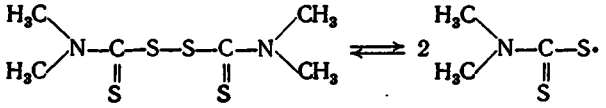
Таблица III.5. **Характеристика ускорителей класса тиурамсульфидов**

Название и химическая формула	Торговое наименование	Молекулярная масса	Температура плавления, °С		Плотность, кг/м³	Внешний вид
			чистый	технический		
Тетраметилтиураммоносульфид 	Тиурам ММ, вулкацит, тиурам MS, тионекс	208,35	110	Не ниже 105	1370—1400	Порошок желтого цвета
Тетраметилтиурамдисульфид 	Тиурам Д, вулкацит, тиурам, TMTD	240,4	154	Не ниже 140	1290—1400	Порошок желто-серого цвета
Тетраэтилтиурамдисульфид 	Тиурам Е, TETD	296,5	73	Не ниже 68	1170—1300	Порошок светло-желтого цвета
Бис(пентаметилентиурам)-тетрасульфид 	Тиурам МТ, тетрон А	384,7	114	111—113	1400—1500	Светлый порошок с сероватым или желтоватым оттенком

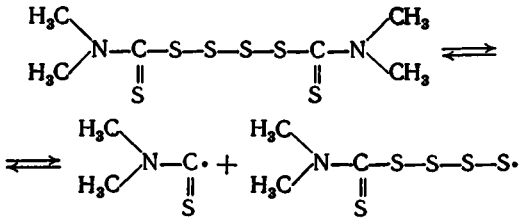
сульфидами. При вулканизации тиурамсульфидами совместно с серой образуются вулканизаты с набором поперечных связей различной сульфидности, отличающиеся высокими механическими и динамическими свойствами, довольно устойчивые при тепловом старении. Тиурамсульфиды пригодны для вулканизации в любой среде, не изменяют окраску цветных резин, не оказывают влияния на их вкус и запах, в связи с чем используются для производства изделий пищевой и медицинской промышленности. При вулканизации с серой их содержание в резиновых смесях составляет 0,3—1,5 масс. ч. Тиурамсульфиды могут применяться в быстровулканизующихся эбонитовых смесях.

При вулканизации тиурамсульфиды активируются дитиокарбаматами и гуанидинами, замедляются дибензтиазолилдисульфидом. Небольшие добавки тиурамсульфидов активируют меркаптобензтиазол. Тиураммоно- и дисульфиды широко применяются совместно с тиазолами и серой для вулканизации резин на основе каучуков с малой непредельностью (бутилкаучук, СКЭПТ).

Особенностью тиурамди- и тетрасульфидов является их способность к вулканизации непредельных каучуков без серы. При температурах выше 120 °С тиурамди- и тетрасульфиды распадаются на свободные радикалы



которые, взаимодействуя с α-метиленовыми группами или двойными связями макромолекул каучуков, способствуют образованию углерод-углеродных поперечных связей. Возможен также несимметричный распад ускорителя, особенно в случае тиурамтетрасульфида:



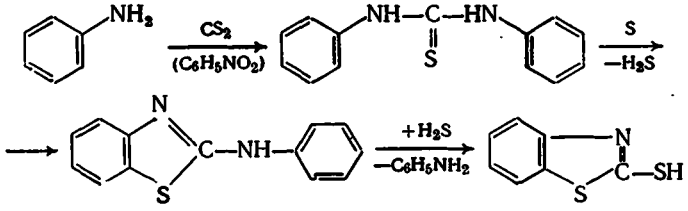
в результате чего образуются поперечные дисульфидные и тетрасульфидные связи. Вулканизация резин тиурамсульфидами без серы проводится при 130—160 °С. Тиураммоносульфид не может применяться для вулканизации без серы. Содержание тиурамди- или тетрасульфидов в смеси составляет 2,5—3,5 масс. ч. Вулканизация активируется тиазолами и сульфенамидами. В результате вулканизации тиурамсульфидами без серы получаются резины, об-

ладающие высокими теплостойкостью, сопротивлением накоплению остаточных деформаций и стойкостью к тепловому старению. По сравнению с серными вулканизатами они имеют несколько пониженные значения напряжений при определенных удлинениях, прочностные и динамические свойства. Резины, полученные при вулканизации тиурамдисульфидами (2—3 масс. ч.) с небольшим (до 0,5 масс. ч.) количеством серы, приближаются по свойствам к бессерным вулканизатам. Небольшие добавки серы при вулканизации тиурамдисульфидами ускоряют процесс вулканизации и способствуют повышению напряжений при определенных удлинениях вулканизатов. Вулканизация тиурамди- и тетрасульфидами без серы применяется для получения теплостойких резин, а также резии, находящихся в контакте с медью (например, для электрических кабелей), так как в этом случае при вулканизации не образуется сульфидов меди. Тиурамди- и тетрасульфиды используются при производстве теплостойких изделий из латекса.

Тиазолы — один из наиболее распространениых классов органических ускорителей вулканизации каучуков.

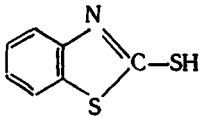
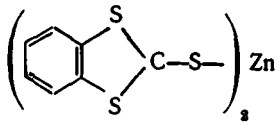
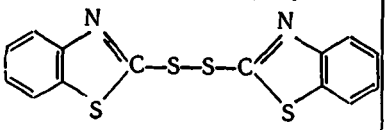
Характеристика основных ускорителей этого класса приведена в табл. III.6.

Основной представитель этого класса — 2-меркаптобензтиазол — получают конденсацией анилина с сероуглеродом и серой в присутствии иитробензола:



В зависимости от состава тиазолы различаются по вулканизационной активности. Критическая температура действия для меркаптобензтиазола (МБТ) равна 112 °С, для дибензтиазолилдисульфида (ДБТД) — 126 °С. Применение МБТ обеспечивает быстрое начало вулканизации практически без индукционного периода и значительиую скорость в главном периоде (см. рис. III.8). МБТ является ускорителем высокой активности. Из-за отсутствия индукционного периода и низкой критической температуры действия при переработке смесей он может вызывать подвулканизацию. Цинковая соль меркаптобензтиазола по активности несколько превосходит МБТ.

Применение ДБТД обеспечивает вулканизацию с небольшим индукционным периодом и значительной скоростью в главном периоде (см. рис. III.8). Его можно отнести к ускорителям вулканизации средней активности. При переработке резиновых смесей ДБТД редко вызывает подвулканизацию.

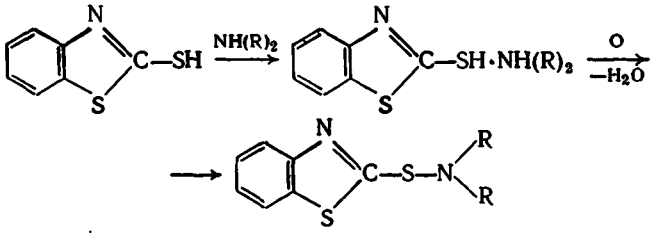
Название и химическая формула	Торговое наименование	Молекулярная масса	Температура плавления продукта, °С		Плотность, кг/м³	Внешний вид
			чистый	технический		
2-Меркаптобензтиазол 	Тиазол 2 МБ, каптакс, MBT, вулкацит меркапто	167,2	180	не ниже 170	1500	Порошок светло-желтого цвета
Цинковая соль 2-меркаптобензтиазола 	Цикапт, вулкафор ZMBT, вулкацит ZM	397,85	Разлагается, не плавясь, при 200 °С		1570—1770	Порошок серовато-желтого цвета
Ди(2-бензтиазолил)дисульфид 	Тиазол 2 МБС, альтакс, MBTS, вулкацит DM	332,5	186	155	1450—1500	Порошок от белого до желто-розового цвета

При вулканизации в присутствии тиазолов при температурах 135—160 °С наблюдается широкое плато вулканизации. Необходимы активаторы вулканизации.

Структура вулканизатов, полученных в присутствии тиазолов, характеризуется набором поперечных связей разной сульфидности. Вулканизаты отличаются высокими прочностными свойствами, относительно низкими значениями напряжений при определенном удлинении, хорошей динамической выносливостью и стойкостью к тепловому старению. Тиазолы практически не вызывают изменения окраски цветных резин и не оказывают влияния на их запах. Из-за очень горького вкуса эти ускорители не применяются для резин, используемых в производстве изделий для пищевой промышленности. Содержание ускорителей класса тиазолов в резиновых смесях составляет от 0,7 до 2,5 масс. ч. при относительно большом содержании серы (1,5—3 масс. ч.). Эти ускорители пригодны для вулканизации в любой среде, но наиболее эффективны при вулканизации в паровой среде.

Тиазолы сильно активируются ускорителями основного характера, причем наблюдается существенная взаимная активация (см. рис. III.9). Такие системы, особенно комбинация дибензтиазолилдисульфида с дифенилгуанидином, находят очень широкое применение при производстве самых разнообразных резиновых изделий. Широко применяются также вулканизующие системы на основе тиазолов и тиурамсульфидов, а также дитиокарбаматов, особенно при вулканизации каучуков с малой непредельностью. Цинковая соль меркаптобензтиазола широко применяется при производстве изделий из латексов, особенно пенорезин.

Сульфенамиды обычно получают взаимодействием МБТ и соответствующего амина с окислением получившейся соли:

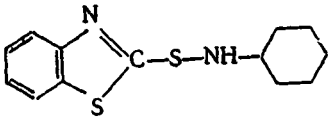
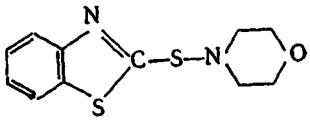
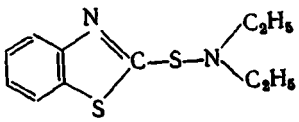
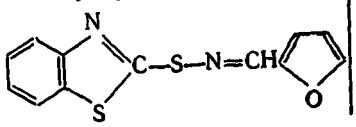


Характеристики наиболее широко применяемых ускорителей этого класса приведены в табл. III.7.

Особенностью сульфенамидных ускорителей является то, что кинетика вулканизации в их присутствии характеризуется наличием индукционного периода и очень высокой скоростью в главном периоде (см. рис. III.8). Длительность индукционного периода зависит от типа ускорителя (рис. III.10) и увеличивается в ряду: сульфенамид БТ<сульфенамид Ц>сульфенамид Ф<сульфенамид М. Они относятся к ускорителям высокой активности.

Большой индукционный период и повышенная критическая температура действия (около 120 °С) обеспечивают резиновым смесям,

Таблица III.7. Характеристика ускорителей класса сульфенамидов

Название и химическая формула	Торговое наименование	Молекулярная масса	Температура плавления продукта, °С		Плотность, кг/м³	Внешний вид
			чистый	технический		
N-Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид 	Сульфенамид Ц, сантокюр, вулкацит CZ	264,4	103	96	1270—1300	Гранулы от светло-кремового до светло-зеленого цвета, светлый с разными оттенками порошок
2-Бензтиазолил-N-морфолилсульфенамид 	Сульфенамид М, вулкацит MOZ, сантокюр Mor	252,35	90	80	1340—1400	Гранулы кремового или желтого цвета
N,N-Диэтил-2-бензтиазолилсульфенамид 	Сульфенамид БТ, вулкацит AZ	238,4	—	—	1140—1170	Маслообразная жидкость красновато-коричневого цвета
N-Фурфурилиден-2-бензтиазолилсульфенамид 	Сульфенамид Ф	260,3	114	108	—	Кристаллический порошок желтого цвета

содержащим сульфенамидные ускорители, стойкость к подвулканизации даже при интенсивных методах переработки, при которых температуры смесей существенно повышаются.

Применение сульфенамидных ускорителей обеспечивает широкое плато при высоких температурах (до 160 °С) вулканизации. Необходимо присутствие активаторов вулканизации — оксидов цинка, кадмия, кальция, жирных кислот. Структура вулканизатов отличается набором поперечных связей различной сульфидности (преобладают полисульфидные).

При использовании сульфенамидных ускорителей получают вулканизаты с высокими значениями напряжений при определенных удлинениях, очень высокими прочностными, эластическими и динамическими свойствами, хорошим сопротивлением старению. Многослойные изделия отличаются высокой прочностью связи между элементами. Сульфенамиды не изменяют окраски и запаха резин, имеют горький вкус и не пригодны для производства изделий, применяемых в пищевой промышленности. Их содержание в резиновых смесях составляет от 0,5 до 1,5 масс. ч. при содержании серы 1,5—3 масс. ч. Сульфенамиды особенно широко применяются при вулканизации изделий в формах и в паровой среде, но не используются при вулканизации в воздушной среде.

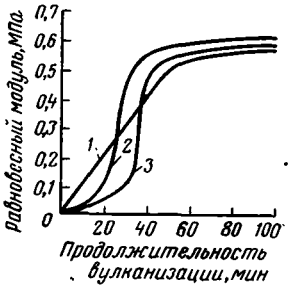
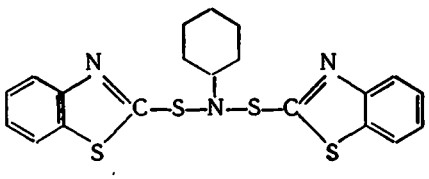


Рис. III.10. Изменение равновесного модуля при вулканизации смесей (144 °С) на основе бутадиен-стирольного каучука, содержащих ускорители (масс. ч.):
1 — ДБТД (0,5)+ДФГ (1);
2 — сульфенамид БТ (1);
3 — сульфенамид М (1,05).

Практически все классы ускорителей в присутствии сульфенамидов активируют вулканизацию, однако при этом уменьшается индукционный период.

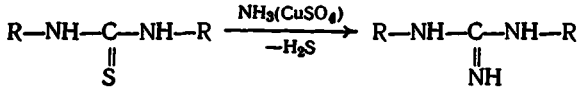
Сульфенамиды используются при вулканизации автопокрышек, конвейерных лент, различных формовых резиновых изделий на основе натурального, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного, изопренового и бутадиенового каучуков.

Синтезировано большое число сульфенамидов, отличающихся по вулканизационной активности. Большой интерес представляет N,N-бис(2-бензтиазолилтио)циклогексиламин (сульфенамид 2Ц), введение которого обеспечивает очень длительный индукционный период и высокую скорость вулканизации в главном периоде.



Необходимо отметить, что сульфенамиды (особенно сульфенамид БТ) неустойчивы при хранении и разлагаются при высоких температурах смешения.

Гуанидины, или производные иминомочевины, получаются действием аммиака в присутствии сульфата меди на соответствующее производное тиомочевины



Характеристика ускорителей класса гуанидинов представлена в табл. III.8.

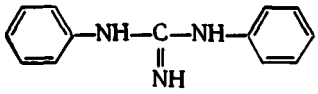
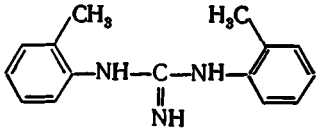
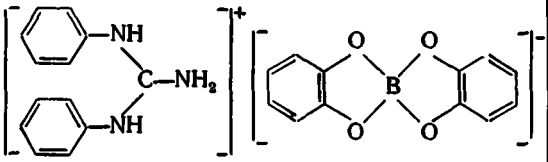
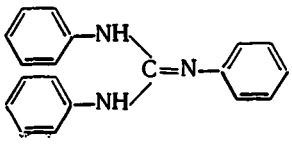
Гуанидины обладают основными свойствами и являются ускорителями вулканизации средней активности. Несмотря на относительно низкую критическую температуру действия (около 111 °С), дифенилгуаиидин (ДФГ) обеспечивает медленное начало вулканизации и медленное течение ее в главном периоде (см. рис. III.8). Вследствие замедленного действия ускорителя резиновые смеси, вулканизуемые в присутствии дифенилгуанидина, стойки к подвулканизации при смешении и переработке. Смеси с ди-*о*-толилгуанидином (ДОТГ) имеют несколько большую стойкость к подвулканизации.

При вулканизации (140—160 °С) с ускорителями класса гуанидинов не наблюдается явно выраженного плато вулканизации, напряжения при определенных удлинениях при увеличении длительности процесса продолжают возрастать, а относительное удлинение уменьшаться. ДОТГ проявляет несколько более высокую, а трифенилгуанидин меньшую вулканизационную активность по сравнению с ДФГ. Гуанидины активируются оксидами металлов, главным образом оксидом цинка. Жирные кислоты замедляют процесс вулканизации.

В структуре вулканизатов, полученных в присутствии ДФГ, преобладают полисульфидные связи. Вулканизаты имеют высокие напряжения при удлинениях, прочности, а также динамические свойства, но неустойчивы при тепловом старении и склонны к накоплению остаточных деформаций при эксплуатации в напряженном состоянии. Гуанидины способствуют некоторому изменению цвета резин в процессе вулканизации и не применяются для получения изделий с яркой окраской. Вулканизаты, полученные с ДФГ и ДОТГ, имеют горьковатый вкус и специфический запах, который уменьшается при хранении изделий.

Самостоятельно гуанидины применяются вместе с серой при вулканизации толстостенных резиновых изделий, резин, содержащих трех- и пятисернистую сурьму, а также в эбонитовых смесях. В их присутствии можно проводить вулканизацию в паровой среде и в форме. Их содержание в резиновых смесях составляет 2—4 масс. ч. при содержании серы 2—3 масс. ч.

Таблица III.8. Характеристика ускорителей класса гуанидинов

Название и химическая формула	Торговое наименование	Молекулярная масса	Температура плавления продукта, °С		Плотность, кг/м³	Внешний вид
			чистый	технический		
Дифенилгуанидин 	ДФГ, вулкацит D	211,3	151,5	145	1130—1190	Кристаллический порошок белого или светло-желтого цвета
N,N'-Ди-*о*-толилгуанидин 	ДОТГ, вулкацит DOTG	239,3	179	—	1100—1200	Порошок белого цвета
Ди-*о*-толилгуанидиновая соль дипирокатехиибората 	Гуанидин Б, пермалюкс	467,3	183	164	1270	Порошок серовато-коричневого цвета
Трифенилгуанидин 	Трифенилгуанидин	531,3	141	—	1130	Порошок белого цвета

Ди-*о*-толилгуанидиновая соль дипирокатехинбората практически применяется только при вулканизации хлоропреновых каучуков меркаптанового регулирования.

Будучи ускорителями основного характера, гуанидины эффективно активируют дитиокарбаматы, тиурамсульфиды, тиазолы и сульфенамиды и очень широко применяются совместно с ними при производстве резиновых изделий.

Ксантогенаты получаются действием сероуглерода на спирты в присутствии щелочи. Эти весьма активные ускорители могут вулканизовать резиновые смеси при комнатной температуре, но они неустойчивы при хранении.

Из ускорителей этой группы наибольшее применение получил бутилксантогенат цинка (ксантоген БЦ) — белый порошок, с плотностью 1400—1560 кг/м^3, температурой плавления около 110 °С, медленно разлагающийся при хранении

$$C_4H_9OC(=S)-S-Zn-S-C(=S)OC_4H_9$$

Его действие активируется аминами, продуктами конденсации альдегидов с аминами и гуанидинами.

Ксантогенаты применяются в основном для производства «самовулканизующихся» клеев, причем ускоритель вводят непосредственно в клей.

Альдегидамины—весьма обширный класс ускорителей, получаемых при конденсации альдегидов жирного ряда с ароматическими или алифатическими аминами. Большинство ускорителей этого типа является продуктами конденсации анилина или его гомологов с альдегидами жирного ряда — формальдегидом, уксусным, масляным, гептиловым и другими, взятыми в различных отношениях к анилину.

При конденсации аминов с альдегидами в эквимолекулярных соотношениях получаются малоактивные ускорители; с увеличением содержания альдегида по отношению к амину увеличивается активность ускорителя. Как правило, с возрастанием молекулярной массы альдегида (до гептилового альдегида) активность продуктов конденсации возрастает; продукты конденсации гептилового альдегида с анилином являются уже ультраускорителями.

Ввиду того что при конденсации альдегидов с аминами возможна конденсация одного моля амина с различным числом молей альдегида, то в зависимости от характера и соотношения взятых веществ, а также от условий реакции образуются продукты конденсации, различающиеся по химическому составу.

В обращении с этими ускорителями следует соблюдать известную осторожность, так как в продуктах конденсации всегда остаются следы свободного анилина.

Некоторое практическое значение имеют ускорители, характеристики которых приведены в табл. III.9.

Таблица III.9. Характеристика ускорителей класса альдегидаминов

Название и химическая формула	Торговое наименование	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м³	Внешний вид
Продукт конденсации формальдегида с анилином	Форманилин	133—135	1230	Твердое вещество
Продукт кондеисации аинилина с ацетальдегидом (2 : 3)*	Ацетаи Ускоритель К-1	—	1020—1120	Вязкая жидкость темио-коричиевого цвета
Смесь продуктов кондеисации аинилина с масляным альдегидом	Бутираи	—	940—1030	Жидкость красно-коричневого цвета

* $T_{кип}$ = 115—117 °С.

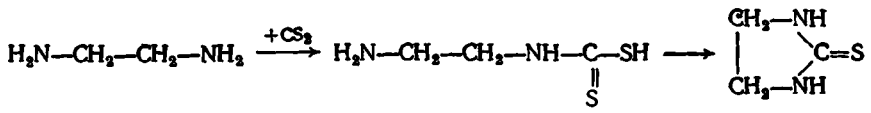
Альдегиданилины проявляют при вулканизации среднюю активность и не вызывают подвулканизации резиновых смесей. Их содержание в резиновых смесях составляет не более 5 масс. ч. при высоком (до 3 масс. ч.) содержании серы.

Все ускорители этого класса проявляют свойства оснований и эффективно актнвируют дитнокарбаматы, тиурамсульфиды и тиазолы.

Эти ускорители средней активности сообщают вулканизатам хорошее сопротивленне тепловому старению, высокие напряжеиия при удлинениях и прочность. Применение этих ускорителей особеино эффективно для получения теплостойких резин, в смесях с большим содержанием регенерата, в сильно наполненных смесях и в эбоните. Они неприменимы для изготовления цветных резин, так как вызывают на свету побурение вулкаиизатов.

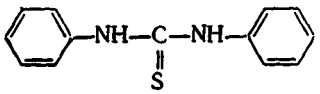
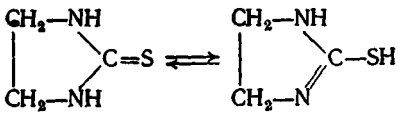
Ввиду неоднородности состава, а также из-за плохих технологических свойств ускорители этого класса имеют очень ограниченное применение.

Производные тиомочевины получают в результате взаимодействия гидрохлоридов соответствующих аминов с сероуглеродом (или иодидом аммония). Наиболее широко распространеиный представитель этого класса соединений — этилентиомочевина получается конденсацией этилендиамина с сероуглеродом и последующим нагреванием полученного продукта:



Характеристика некоторых известных представителей этого класса ускорителей приведена в табл. III.10.

Таблица III.10. **Характеристика ускорителей — производных тиомочевины**

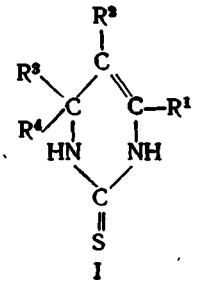
Название и химическая формула	Торговое наименование	Молекулярная масса	Температура плавления продукта, °С		Плотность, кг/м³	Внешний вид
			чистый	технический		
Диэтилтиомочевина $C_2H_5—NH—C(=S)—NH—C_2H_5$	Диэтим	132,2	78	77—78	1100	Кристаллический порошок белого цвета
Дибутилтиомочевина $C_4H_9—NH—C(=S)—NH—C_4H_9$	Дибутим	188,3	65	64—65	1060	То же
Дифенилтиомочевина 	Тиокарбанилид, вулкацит СА	228,3	154	148—150	1260—1320	»
Этилентиомочевина (2-меркаптоимидазолин) 	Мерказин И, роданин S-62, NA-22, вулкацит NPV	102,15	198	194—196	1430	Порошок светло-серого или светло-желтого цвета

Ускорители этого класса соединений, особенно тиокарбанилид, могут применяться в смесях на основе натурального и других углеводородных ненасыщенных каучуков. Они активируют дитиокарбаматы, тиазолы, тиурамсульфиды и сульфенамиды. Основным недостатком ускорителей этого класса является плохая способность к диспергированию в углеводородных каучуках, высокая склонность смесей к подвулканизации и низкая скорость вулканизации.

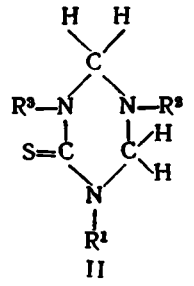
Эти ускорители находят широкое применение в смесях на основе регулированных меркаптанами хлоропреновых каучуков. В зависимости от структуры ускорители отличаются по вулканизационной активности. Диэтил- и дибутилтиомочевина проявляют активность при низких температурах (около 100 °С) и могут прнменяться для низкотемпературной вулканизации, а дифенилтиомочевина используется для получения самовулканизующихся клеев на основе хлоропреновых каучуков. Содержание производных тиомочевины в смесях составляет 0,6—1,2 масс. ч., они растворимы в воде и могут применяться в лактексных смесях, особенно на основе хлоропренового латекса, повышая теплостойкость изделий.

Наибольшее применение в качестве ускорителя вулканизации хлоропреновых каучуков находит этилентиомочевина (может находиться в тиольной таутомерной форме) совместно с оксидом цинка и оксидом магния. Этот ускоритель не вызывает подвулканизации смесей при температурах до 100 °С, а при температурах выше 120 °С проявляет высокую вулканизационную активность. Замедлителем подвулканизации в этом случае является дибензтиазолилдисульфид. Содержание ускорителя в смеси составляет 0,1—1 масс. ч. Прн вулканизации хлоропреновых каучуков с этилентиомочевиной получаются вулканизаты с высокими напряжениями при удлинениях, прочностными свойствами, стойкостью к накоплению остаточных деформаций и хорошей стойкостью к тепловому старению.

Ускорители вулканизации других классов. В качестве ускорителей вулканизации ненасыщенных углеводородных и хлоропреновых каучуков предложено большое число соединений различных классов, отличающихся в зависимости от строения по вулканизационной активности. Среди них иитерес представляют алкил(или арил)замещенные тетрагидропиримидинтионы (I), триазинтионы (II) и др.:



I



II

Эффективные вулканизующие системы. При увеличении температуры вулканизации (выше 160 °С) резиновых смесей, содержащих серу и ускорители, наблюдается сильная перевулканизация, обусловленная распадом образовавшихся в начальный период структурирования полисульфидных поперечных связей. Предотвращение перевулканизации (реверсии) является одной из важнейших задач при разработке активных вулканизующих систем для высокотемпературной вулканизации, особенно для резиновых смесей, перерабатываемых литьем под давлением.

Одним из способов создания активных вулканизующих систем высокотемпературной вулканизации является использование «полуэффективных» и «эффективных» вулканизующих систем.

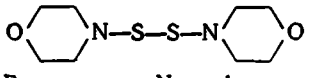
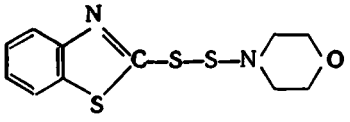
В «полуэффективных» вулканизующих системах используется повышенное содержание ускорителя по отношению к сере. Содержание последней либо снижается до 1 масс. ч., либо часть серы заменяется веществами — донорами серы.

В «эффективных» вулканизующих системах содержание серы уменьшается до 0,5 масс. ч. или она совсем исключается при соответствующем увеличении содержания ускорителя вулканизации или доноров серы. При разработке эффективных и полуэффективных вулканизующих систем необходимо, чтобы они обладали высокой стойкостью к подвулканизации и обеспечивали высокую скорость структурирования. В качестве доноров серы в таких системах могут применяться тиурамди- и тиурамтетрасульфиды, а также некоторые специально разработанные ускорители вулканизации.

Характеристика наиболее распространенных из них приведена в табл. III.11.

Преимуществом этих ускорителей перед тиурамдисульфидом является то, что их введение в резиновые смеси обеспечивает зна-

Таблица III.11. **Характеристика ускорителей вулканизации — доноров серы**

Название и химическая формула	Торговое наименование	Молекулярная масса	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м³	Внешний вид
N,N'-Диморфолилдисульфид 	ДТМ сульфазан R	236	125—126	1290	Кристаллический продукт белого цвета
2-Бензтиазолил-N-морфолилдисульфид 	Сульфенамид ТМ, MDB	284	135—136	—	То же

чительно меньшую склонность к подвулканизации. В качестве основных ускорителей вулканизации в эффективных вулканизующих системах обычно используются сульфенамидные ускорители.

Применение «эффективных» и «полуэффективных вулканизующих» систем позволяет получать при высоких температурах вулканизаты с уменьшенным числом полисульфидных связей, обладающие высокими прочностными и динамическими свойствами, высокой теплостойкостью и стойкостью к тепловому старению.

Особенности применения ускорителей в резиновых смесях на основе различных каучуков. Выбор вулканизующей группы для резиновых смесей, применяемых в производстве различных изделий, зависит от тех требований, которые предъявляются к изделию в условиях эксплуатации, а также от особенностей переработки и вулканизации применяемого каучука и ингредиентов.

Для вулканизации каучуков с высокой непредельностью (НК, СКИ, СКБ, БСК и БНК) возможно применение всех классов ускорителей вулканизации. Обычно в резиновых смесях на основе НК и СКИ применяется повышенное содержание серы (до 3 масс. ч.) и меньшее содержание ускорителя вулканизации, чем в смесях на основе бутадиеновых, бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков (серы до 2—2,25 масс. ч.). Учитывая наличие природных белковых веществ в НК, ускоряющих вулканизацию, содержание ускорителей вулканизации в смесях на основе СКИ увеличивают примерно на 10% по сравнению с НК. Для резиновых смесей, наполненных техническим углеродом и применяемых для изготовления наиболее массовых изделий (автомобильных покрышек, конвейерных лент, различных технических изделий, резиновой обуви и др.), широко применяют различные сульфенамидные ускорители, обеспечивающие высокую технологическую надежность резиновых смесей при переработке, а также получение резин с высокими физико-механическими и динамическими свойствами.

Повышение содержания ускорителей вулканизации в смесях при постоянном содержании серы приводит к увеличению скорости вулканизации резиновых смесей и значений напряжений при удлинениях вулканизатов, но к некоторому снижению относительного удлинения. Прочность вулканизатов при этом изменяется незначительно, несколько улучшается термостойкость вулканизатов и сопротивление накоплению остаточных деформаций при постоянной деформации. Однако увеличение содержания ускорителей вулканизации приводит к повышению стоимости резин.

С увеличением содержания серы при постоянном содержании ускорителя также повышается скорость вулканизации и значения напряжений при удлинениях вулканизатов, но одновременно уменьшается плато вулканизации, ухудшаются динамические свойства и стойкость к тепловому старению.

Для вулканизации смесей на основе каучуков с малой непредельностью (БК и СКЭПТ) обычно применяют системы ускорителей высокой активности и ультраускорителей. В этих смесях очень

ограниченно применяют сульфенамидные ускорители, дибензтиазолилдисульфид, дифенилгуанидин и другие ускорители основного характера. Наиболее распространенные системы ускорителей: меркаптобензтиазол—тетраметилтиурамдисульфид, меркаптобензтиазол — тиурамдисульфид — дитиокарбамат цинка. Наиболее эффективными ускорителями вулканизации являются дитиокарбаматы теллура и меди. Общее содержание ускорителей вулканизации в резиновых смесях составляет 2—4 масс. ч. Содержание серы при вулканизации составляет 1,5—2 масс. ч. Скорость вулканизации существенно повышается с увеличением непредельности каучуков.

Ускорители вулканизации оказывают специфическое действие в смесях на основе хлоропреновых каучуков. Для смесей на основе хлоропреновых каучуков, регулированных серой, основными вулканизующими агентами являются оксиды металлов (сера обычно не применяется). Наиболее распространенной является система, состоящая из 5 масс. ч. оксида цинка и 4 масс. ч. оксида магния. Эффективными ускорителями вулканизации являются производные тиомочевины, из которых наибольшее применение находит этилентиомочевина (содержание 0,25—1,0 масс. ч.). Тиазолы и тиурамсульфиды замедляют не только подвулканизацию, но и процесс собственно вулканизации. Замедляет подвулканизацию смесей также ацетат натрия.

Для смесей на основе хлоропреновых каучуков, регулированных меркаптанами, вулканизующими агентами также являются оксиды металлов (соотношение оксид цинка : оксид магния равно 5 : 4). Из ускорителей вулканизации наибольшую активность проявляет этилентиомочевина. Введение серы (до 1 масс. ч.) ускоряет процесс вулканизации, однако снижает стойкость к тепловому старению вулканизатов. Достаточно эффективной является система ускорителей ДФГ : ТМДТ : сера = 1 : 1 : 1. Тиазольные ускорители замедляют подвулканизацию.

Правильный выбор вулканизующей группы с учетом условий эксплуатации резиновых изделий позволяет наилучшим образом использовать свойства каучуков, на основе которых они изготовлены. Выбор вулканизующей группы во многом определяет качество и себестоимость резиновых изделий, а также производительность труда при их производстве.

АКТИВАТОРЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Органические ускорители проявляют наиболее активное действие при вулканизации в присутствии некоторых оксидов и гидроксидов металлов, которые получили название *активаторов вулканизации.* К ним относятся оксиды цинка, свинца, магния, стронция, кальция, кадмия, висмута или их комбинации. Основным активатором, который применяется в технологии резины, является оксид цинка, хотя при вулканизации некоторых синтетических каучуков более активны другие оксиды.

Наиболее эффективное действие оксиды металлов оказывают в присутствии жирных кислот — стеариновой, пальмитиновой, олеиновой и др., а также в присутствии бензойной кислоты и некоторых ее замещеиных.

К активаторам вулканизации относят также некоторые органические основания (моно-, ди- и триэтаноламины), смесь этиленгликоля и стеарата аммония и др.

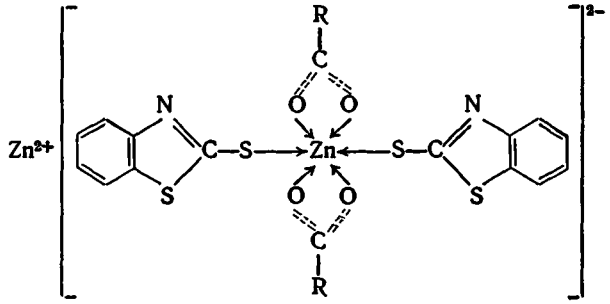
Характер действия активаторов зависит от типа каучука, применеиных ускорителей, наполнителей и температуры вулканизации.

Влияние активаторов на структуру вулканизатов и соответственно на физические, механические и эксплуатационные свойства вулканизатов разнообразно.

В прнсутствии оксида цинка при вулканизации резиновой смеси всегда образуются цинковые соли ускорителей и сульфид цинка. Получаемые вулканизаты характеризуются более высокими физико-механическими показателями: прочностью, сопротивлением раздиру и динамической выносливостью, скорость же присоединения серы возрастает иезначительно. Устаиовлено, что в присутствии активаторов увеличивается коицеитрация поперечных связей при одном и том же количестве связанной серы. Это свидетельствует об увеличении доли межмолекулярных и уменьшеиии доли внутримолекуляриых связей.

Экспериментальиые даиные позволяют считать, что активаторы участвуют во всех стадиях процесса образования поперечных связей в присутствии серы и ускорителей вулканизации.

При повышенных температурах активаторы образуют с ускорителями вулканизации промежуточные комплексиые соединения, например, типа:



где R — радикал жирной кислоты.

Возможность существоваиия таких комплексных соединений подтверждается тем, что реакция взаимодействия ускорителей вулканизации с активаторами при достижении определеиной температуры протекает очень быстро и сопровождается измеиением агрегатного состояиия реагирующих веществ с образованием устойчивых при обычной температуре термопластичных продуктов

Испытание полученных соединений показало, что они являются эффективными ускорителями и обеспечивают получение резин (без применения активаторов) с высокими механическими и диамическими свойствами. Комплексные соединения, по-видимому, лучше растворяются в резиновых смесях, чем исходные компоненты. Кроме того, в их присутствии облегчается взаимодействие серы с ускорителем (образование сульфидирующего комплекса).

Увеличение степени сшивания и уменьшение степени сульфидности поперечных связей в присутствии активаторов вулканизации объясняется главным образом влиянием введенного активатора на реакции полисульфидных подвесок, образовавшихся при взаимодействии сульфидирующего комплекса с каучуком. Предполагается, что в результате сорбции подвесок на поверхности частиц оксидов облегчается их взаимодействие с образованием поперечных связей. Оксиды металлов способны реагировать также с тиольными группами, образующимися в каучуке при вулканизации, что приводит к возникновению дополнительных поперечных связей.

Установлено также, что оксиды взаимодействуют с серой полисульфидных связей вулканизатов с образованием поперечных связей меньшей степени сульфидности.

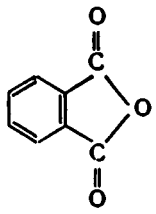
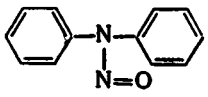
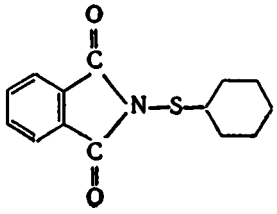
Активаторы участвуют и во вторичных реакциях ускорителя. Так, при вулканизации тиурамами без оксидов металлов образуется дитиокарбаминовая кислота, которая распадается на сероуглерод и диметиламин. Эти продукты активируют процессы окислительной деструкции каучука, что приводит к уменьшению эффекта вулканизации. Оксиды металлов, особенно оксид цинка и оксид кадмия, связывают дитиокарбаминовую кислоту в виде устойчивой соли, которая подавляет окислительную деструкцию и тем самым увеличивает эффект вулканизации каучука. Лучшая растворимость солей жирных кислот по сравнению с оксидами, а также лучшее распределение ускорителей в присутствии жирных кислот способствуют улучшению условий процесса структурирования каучука и повышению свойств вулканизатов.

Действие органических оснований, так же как и ускорителей основного характера, способствует повышению вулканизационной активности практически всех классов ускорителей вулканизации.

ЗАМЕДЛИТЕЛИ ПОДВУЛКАНИЗАЦИИ

Преждевременную вулканизацию (подвулканизацию) резиновых смесей при переработке можно предотвратить, применяя соответствующие ускорители с высокой критической температурой действия или большим индукционным периодом вулканизации. Время до начала подвулканизации можно также увеличить, используя специальные вещества — *замедлители подвулканизации*. Интенсификация процессов переработки резиновых смесей и соответственно повышение температур повышает роль этих компонентов резиновых смесей. Основными требованиями к замедлителям подвулка-

Таблица III.12. Характеристика замедлителей подвулканизации

Название и химическая формула	Торговое наименование	Молекулярная масса	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м³	Содержание в смесях, масс. ч	Внешний вид
Фталевый ангидрид 	Фталевый ангидрид, ретардер PA, ретардер AFB, вулкалент B/C	148	130—132	1470—1530	0,5—2	Чешуйчатый или порошкообразный продукт от белого до светло-розового цвета
N-Нитрозодифениламин 	Дифенам H, вулкалент A, ретардер AN	198,22	64	1240—1270	0,5—2,5	Чешуйчатый продукт темно-коричневого цвета
N-Циклогексилтиофталимид 	Сантогард PVI	247	—	—	0,2—1,5	Порошок светло-серого цвета

низации являются: увеличение продолжительности иахождения резиновых смесей в текучем состоянии при температурах переработки и отсутствие влияния их на скорость вулкаиизации, а также на физико-механиические свойства вулканизатов.

Эффективность действия различиых соединений в качестве замедлителей преждевременной вулкаиизации зависит от состава вулканизующей группы и от типа полимера. Вулкаиизациоиную активность ускорителей всех классов уменьшают органические кислоты, которые не только замедляют подвулканизацию, но и задерживают вулкаиизацию. Наибольшее распространение в качестве замедлителя подвулканизации кислого характера получил фталевый ангидрид, который в отличие от других кислых органических продуктов достаточио хорошо диспергируется в резиновых смесях и незначительно влияет на скорость вулканизации. Его активность в качестве замедлителя очень невелика, особенно в присутствии тиурамсульфидов и сульфеиамидов. Эффект действия объясняется влияиием фталевого ангидрида на замедление образования сульфидирующего комплекса в результате взаимодействия фталевого ангидрида с оксидом цинка и стеариновой кислотой.

Более эффективным, чем фталевый ангидрид, особенно в резиновых смесях, содержащих сульфеиамидиые ускорители вулканизации, является N-нитрозодифениламин. Эффект его действия объясняется дезактивирующим влиянием иа радикальиые процессы, протекающие при переработке резиновых смесей. При этом в присутствии N-нитрозодифеииламина возможно выделеиие оксидов азота, что, в свою очередь, обусловливает получение пористых вулканизатов. Этот замедлитель вызывает окрашиваиие резиновых смесей и выцветает на поверхность резин, вследствие чего его примеиеиие ограничению.

Одним из иаиболее эффективных замедлителей подвулканизации резиновых смесей, содержащих ускорители вулканизации классов тиазолов и сульфеиамидов, является N-циклогексилтиофталимид.

Эффект его действия объясияется связыванием меркаптобензтиазола в смесях, что приводит к выведению последнего из процесса вулканизации. Одиовременно в смеси образуется циклогексилдитиобеизтиазол, являющийся эффективиым ускорителем, обеспечивающим вулканизацию с индукциоиным периодом.

Характеристика замедлителей вулканизации приведена в табл. III.12.

Литература

Гофман В. Вулканизация и вулкаиизующие агенты. Пер. с нем. Под ред. Н. Я. Поддубного. Л., «Химия», 1968. 464 с.

Вулканизация эластомеров. Под ред. Г. Аллигера, И. Сьетуна. Пер. с англ. М., «Химия», 1967. 428 с.

Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М., «Химия», 1972. 392 с.

Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичёв В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М., «Химия», 1976. 368 с.

Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л., «Химия», 1972. 559 с.

Фельдштейн М. С. и др. В кн.: Пневматические шины. М., «Химия», 1969. 392 с.

Фельдштейн М. С. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 6. М., ВИНИТИ, 1975, с. 109—126.

Химические добавки к полимерам. Справочник. М., «Химия», 1973. 272 с.

Каменская С. А., Андреев Л. В., Эйтингон И. И. Новые замедлители преждевременной вулканизации. Темат. обзор. Сер. «Производство шин». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975, 28 с.

Глава 12

ПРОТИВОСТАРИТЕЛИ

СТАРЕНИЕ

При длительном хранении или эксплуатации каучуков, резин и резиновых изделий изменяются их физические, химические и механические свойства. Такие изменения свойств получили название *старения*. Выяснение механизма процесса старения и изыскание средств защиты каучуков и резин от старения являются важнейшими проблемами химии и технологии резины.

В настоящее время не вызывает сомнений, что основной причиной таких изменений свойств является окисление каучуков и резин. Воздействие тепла, света, излучения, механических деформаций и присутствие катализаторов окисления (солей металлов переменной валентности) активируют и ускоряют окисление каучуков и резин.

В связи с тем что роль факторов, активирующих окисление, меняется в зависимости от природы и состава полимерного материала, различают в соответствии с преимущественным влиянием одного из факторов следующие виды старения:

1) тепловое (термическое, термоокислительное) старение в результате окисления, активированного теплом;

2) утомление — старение в результате усталости, вызванной действием механических напряжений и окислительных процессов, активированных механическим воздействием;

3) окисление, активированное металлами переменной валентности;

4) световое старение — в результате окисления, активированного ультрафиолетовым излучением;

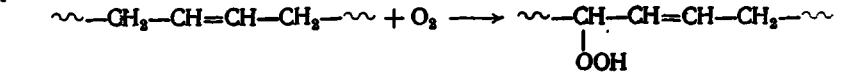
5) озонное старение;

6) радиационное старение под действием ионизирующих излучений.

Окисление каучуков и резин. Результаты изучения процесса окисления каучука и влияния на него различных факторов, изложенные в работах академика Н. Н. Семёнова, позволяют считать окисление каучука автокаталитическим процессом с вырожденными разветвлениями.

Первичными продуктами окисления каучука являются перекиси. По теории А. Н. Баха образование перекисей может происходить вследствие активации молекулярного кислорода за счет свободной энергии двойных связей соединения, участвующего в реак-

ции, и превращения молекулы кислорода O=O в группу —O—O—
Установлено, что предельные соединиения присоединяют активированные молекулы кислорода в осиовном к атомам углерода метиленовых групп в α-положеиии к двойной связи, образуя гидроперекиси:

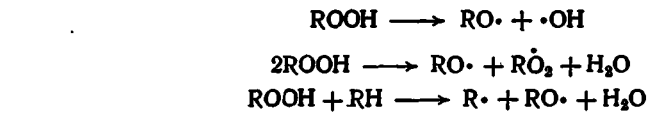


Такие перекисные соединиения в некоторых условиях могут быть весьма устойчивы. При освещении НК ультрафиолетовыми лучами в условиях низких температур 80—90% поглощенного каучуком кислорода в первой стадии окисления находится в виде гидроперекисных соединеиий.

Накопление гидроперекисей ROOH, являющихся главиым промежуточиым продуктом окисления, происходит при получении и в процессе предварительной обработки каучуков.

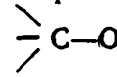
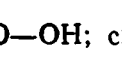
Перекиси являются автокатализаторами цепной реакции окисления. Цепные реакции протекают в три стадии: инициирование, или образование начальных активиых центров, рост цепи и обрыв цепи.

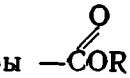
При повышенных температурах, под действием света и других факторов происходит *иниципирование окисления* каучуков, состоящее в образовании радикалов, причем главиую роль в иинициировании играют полимерные гидроперекиси ROOH, которые распадаются или взаимодействуют с молекулами полимера RH:

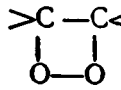


Развитие и разветвление цепи происходит в результате взаимодействия образовавшихся полимерных радикалов с кислородом ($R\cdot + O_2 \longrightarrow R\dot{O}_2$), а также в результате взаимодействия перекисных полимерных радикалов с иовыми молекулами каучука и отрывом от иих атомов водорода, находящихся в α-метиленовой по отношению к двойной связи группе, с образованием новых полимерных радикалов.

Обрыв цепи может происходить вследствие взаимодействия радикалов друг с другом, в результате чего образуются неактивные вещества.

Продукты реакции окисления каучука разнообразны; в них обнаружены органические соединения следующих классов: гидроперекиси  ; спирты  ; кислоты  ;

сложные эфиры  ; альдегиды  и кетоны C=O;

эпоксиды , простые эфиры, перекиси  и др.

Скорость окисления каучуков, а также развитие вторичных процессов стабилизации радикалов зависят от их структуры. Наличие в цепи атомов или групп, оказывающих положительный или отрицательный индукционный эффект на атомы водорода соседних с ними С—Н-групп, будет замедлять или ускорять окислительные процессы.

Группы —OH, —Cl, —CN, $—C_6H_5$, обладающие отрицательным индукционным эффектом, будут замедлять окисление, а группы $—CH_3$, $=CH_2$, обладающие положительным индукционным эффектом, ускоряют окисление.

С учетом влияния заместителей в цепи макромолекул диеновые каучуки располагаются по уменьшению скорости окисления в следующий ряд: изопреновые>бутадиеновые>бутадиенстирольные>>бутадиен-нитрильные>хлоропреновые. Каучуки с малой непредельностью и предельные каучуки отличаются высокой стойкостью к окислению.

В результате окисления в каучуках происходят сложные изменения, приводящие к деструкции и структурированию, причем преобладание того или другого процесса зависит от природы каучука и содержащихся в нем компонентов.

Преимущественная деструкция наблюдается в эластомерах, содержащих в цепи заместители с положительным индукционным эффектом (изопреновые каучуки, бутилкаучук, полиизобутилен).

Так, в натуральном и изопреновых каучуках в начале процесса окисления появляется липкость, повышается растворимость в органических растворителях, снижается вязкость растворов и вязкость самого полимера, увеличивается его пластичность. В дальнейшем липкость может исчезнуть, образуются твердые хрупкие продукты (вследствие конденсации полярных групп), и каучук может потерять эластичность.

В бутадиеновых каучуках преобладают процессы структурирования, о чем свидетельствует увеличение гель-фракции, уменьшение растворимости полимера, затвердевание.

Направление процессов зависит от условий окисления (температуры и давления воздуха). Процессы окисления каучуков могут быть замедлены введением специальных защитных добавок — *стабилизаторов* (ингибиторов, противостарителей, антиоксидантов).

Идея применения защитных веществ для каучука возникла еще в 1895 г. когда было установлено, что после экстрагирования ацетоном из натурального каучука смолы углеводород каучука легко разрушается под действием кислорода.

Кинетика поглощения кислорода каучуком (рис. III.11) характеризуется ясно выраженным индукционным периодом, во время которого не наблюдается видимого протекания реакции взаимодей-

ствия каучука с молекулярным кислородом, далее реакция развивается с большой скоростью. Индукционный период уменьшается с повышением температуры, в присутствии солей меди, железа и кобальта, а также при удалении из НК смол, содержащих естественные противостарители.

При ингибированном окислении каучуков значительно снижается скорость и увеличивается индукционный период реакции.

Практически старение протекает всегда в присутствии ингибиторов, так как все выпускаемые СК стабилизируются противостарителями, а НК содержит природные противостарители.

Компоненты, входящие в состав резин, могут оказывать различное влияние на скорость окисления и на действие противостарнтелей, и поэтому старение резины будет существенно отличаться от старения каучуков.

Для изучения влияния стабилизаторов и других ингредиентов на старение каучуков и резин могут быть применены различные методы исследования.

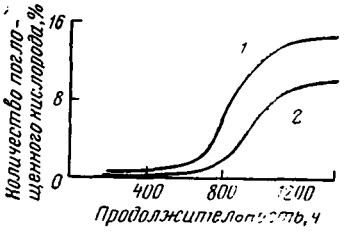


Рис. III.11. Кинетика поглощения кислорода натуральным каучуком:

1 — каучук, экстрагированный ацетоном; *2* — неэкстрагированный каучук.

Непосредственно процесс окисления каучуков и резин может быть охарактеризован по скорости поглощения кислорода и длительности индукционного периода при окислении или по степени изменения свойств от длительности старения.

Для каучуков в процессе старения при повышенных и нормальных температурах определяют изменение вязкости (например, по Муни), пластоэластических свойств (пластичности, жесткости и эластического восстановления по Дефо), вязкости растворов, содержание гель-фракции. Определяют также физико-механические свойства вулканизатов, полученных на основе испытуемых образцов.

Для резин в процессе старения при повышенных температурах оценивают изменение физико-механических показателей.

Обычно изменение свойств выражают в виде коэффициента старения резины K по любому показателю по формуле:

$$K = \frac{A}{O}$$

или по формуле

$$K = \frac{O - A}{O} \cdot 100$$

где O — показатель, характеризующий свойство резины до старения, а A — показатель того же свойства после старения.

Для определения изменения структуры вулканизата в процессе старения можно воспользоваться методом золь-гель анализа, но

наиболее широко применяют метод определения условно-равновесного модуля. Изменение условно-равновесного модуля образцов резин, подвергаемых старению в ненапряженном состоянии, обусловлено процессами деструкции и структурирования. Изменение условно-равновесного модуля образцов при старении в напряженном состоянии определяется только процессами деструкции (новые сшивки, образовавшиеся в процессе старения в напряженном образце не воспринимают напряжения).

Скорость релаксации напряжения резин при повышенных температурах в вакууме или в инертной среде может характеризовать степень изменения свойств резин за счет процессов термостарения.

Влияние солей металлов переменной валентности на старение. Окисление каучуков и резин как свободное, так и ингибированное значительно ускоряется солями металлов переменной валентности (меди, кобальта, железа, титана, маргаица и др.). Их наличие в каучуках может быть обусловлено остатками катализаторов и инициаторов, применявшихся при синтезе, а в резинах примеси таких солей могут содержаться в ингредиентах.

Каталитическое действие металлов переменной валентности основано на их активном взаимодействии с гидроперекисными группами каучуков и инициирования процесса окисления:

$$ROOH + Me^{++} \longrightarrow ROO\cdot + Me^{+} + H^{+}$$

$$ROOH + Me^{+} \longrightarrow RO\cdot + Me^{++} + OH^{-}$$

Активность металлов переменной валентности зависит от природы каучука и от вида соединения, в котором находится металл в каучуке. Так, $FeCl_2$ даже при содержании 0,02% (от массы каучука) оказывает сильное разрушающее действие на вулканизаты, в то время как $FeSO_4$ ускоряет старение вулканизатов только при содержании 0,8% и более. Соли жирных и смоляных кислот растворимы в углеводородных полимерах и их действие проявляется в существенно большей степени, чем действие нерастворимых оксидов того же металла. Для НК и СКИ влияние солей поливалентных металлов сказывается при их содержании, равном 10^{-3}—10^{-4} %.

Старение БСК под влиянием солей тяжелых металлов происходит в 20—40 раз медленнее старения НК.

Действие металлов переменной валентности в каучуках и резинах может быть подавлено добавками веществ, образующих с металлами неактивные соединения. Такими веществами являются некоторые ускорители вулканизации, в частности дитиокарбаматы и тиурамдисульфиды, способные образовывать с металлами недиссоциирующие комплексы, а также некоторые широко применяемые в промышленности противостарители.

ПРОТИВОСТАРИТЕЛИ

Замедление процесса окисления, исходя из механизма реакции, может идти по двум направлениям: ингибирование инициирования и ингибирование развития и разветвления цепи. В соответствии с этим, противостарители (стабилизаторы, ингибиторы, антиоксиданты) могут быть подразделены на две большие группы: противостарители, ингибирующие инициирование (превентивные противостарители) за счет разложения гидроперекисей, поглощения светового излучения, дезактивации ионов металлов переменной валентности, и противостарители, обрывающие цепи.

Активность ингибиторов зависит от их строения. Многие соединения (меркаптаны, сульфиды, дитиокарбаматы, дитиофосфаты, эфиры фосфористой кислоты и др.) могут ингибировать окисление за счет взаимодействия с гидроперекисями с образованием неактивных продуктов и являются превентивными противостарителями.

Наиболее распространенными противостарителями, которые обрывают цепи, связывая перекисные радикалы, являются фенолы и амины, способные легко отдавать водород:

$$ROO\cdot + AH \longrightarrow ROOH + A\cdot$$

Защитное действие противостарителя будет определяться стабильностью радикала $\dot{A}$, который может в дальнейшем реагировать с другими свободными радикалами, возникающими при окислении каучука, с образованием неактивных продуктов

$$R\cdot + A\cdot \longrightarrow RA \qquad RO\cdot + A\cdot \longrightarrow ROA$$

$$ROO\cdot + A\cdot \longrightarrow ROOA \qquad A\cdot + A\cdot \longrightarrow AA$$

и таким образом задерживать окисление или взаимодействовать со стабильными молекулами с образованием новых радикалов, которые будут осуществлять передачу цепи

$$A\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + AH$$

$$A\cdot + O_2 \longrightarrow AOO\cdot + RH \longrightarrow AOOH + R\cdot$$

и соответственно ускорять окисление.

Несмотря на то, что старение каучука вызывается главным образом действием кислорода, единого универсального противостарителя нет. В зависимости от назначения резиновых изделий, условий их эксплуатации (динамическая работа, действие света, тепла, озона), наличия в вулканизатах меди, марганца и других тяжелых металлов применяют различные противостарители и их смеси.

Выбор противостарителя зависит от многих факторов: природы полимера, степени его чистоты и природы примесей (например, наличие соединений металлов переменной валентности), условий получения каучука, растворимости противостарителя в каучуке, его токсичности, стоимости. Необходимо, чтобы в условиях получения и выделения каучука, противостаритель не подвергался гидролизу и не вымывался в виде растворимых солей и т. д.

Большое значение имеет растворимость противостарителей в каучуке. Наибольшие затруднения вызывают противостарители, хорошо растворимые при повышенных температурах и мало растворимые при обычной температуре; такие вещества мигрируют на поверхность резины.

Для правильного выбора противостарителя и особенно для сохранения его в каучуке и резине необходимо знать летучесть противостарителя в условнях сушки и переработки каучука, учитывать его физическое состояние и технологические свойства (условия дозирования, диспергируемость и др.), влияние на свойства резиновой смеси (склонность к подвулканизации, пластоэластические свойства и др.), влияние на скорость вулканизации и технические свойства вулканизата. Необходимо выбирать такие соединения, которые не оказывали бы существенного влияния на действие других ингредиентов (например, не оказывали влияния на действие вулканизующей группы).

Одним из важных факторов, определяющих выбор противостарителя, является его влияние на изменение окраски резин в процессе старения. По этому признаку противостарители подразделяют на окрашивающие и неокрашивающие. Последние могут применяться при производстве цветных изделий, а окрашивающие обычно используют в резинах черного цвета, наполненных техническим углеродом.

Как правило, при увеличении содержания противостарителя в каучуке или резиновой смеси эффективиость его действия возрастает.

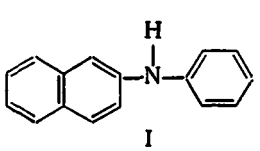
Однако для многих противостарителей существует оптимальная концентрация, выше которой эффективность их действия не увеличивается, а иногда даже падает. Оптимальное содержание противостарителя устаиавливается с учетом условий эксплуатации резиновых изделий и экономических соображений. В большинстве случаев содержание противостарителей, добавленных при получении каучука, составляет 1—2%, а введенных в резиновые смеси (в зависимости от их назначения) — от 0,5 до 5%. Причем большее содержание противостарителей должно быть в смесях для изделий, эксплуатирующихся при повышенной температуре, в условиях многократных деформаций и др. Для предотвращения выцветания противостарителей при их содержании, превышающем предел растворимости, а также для повышения эффективности, широко применяются комбинации противостарителей.

Наиболее распространенными противостарителями для каучуков и резин являются замещенные фенолы и ароматические амины. Кроме иих в качестве противостарителей, используют соединения других классов.

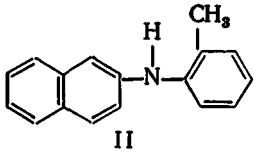
Амины. Применение аминов в качестве противостарителей определяется их способностью взаимодействовать с полимерными радикалами, образующимися при распаде гидроперекисей, за счет отрыва атома водорода аминной группы. Эта способность, а также ста-

бильность образующихся при этом радикалов противостарителя зависит от его структуры.

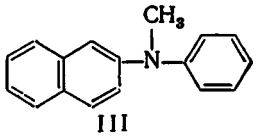
Изучение механизма действия ингибиторов окисления каучука, таких, как фенил-β-нафтиламин (I) и его производные α-метилфенил-β-нафтиламин (II) и третичный метилфенил-β-нафтиламин (III)



I



II

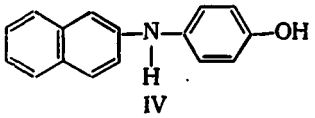


III

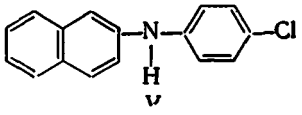
показало, что при замещении водорода в α-положении и при замещении водорода аминогруппы активиость ингибиторов резко снижается.

На подвижность водородных атомов бензольного кольца сильное влияние оказывает заместитель, стоящий в *п*-положении.

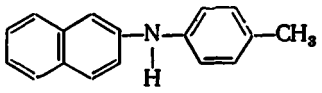
При сравнении производных фенил-β-нафтиламина (I, II, III) и производных с различными заместителями в *п*-положении такими, как *п*-оксифенил-β-нафтиламин (IV), *п*-хлорфенил-β-нафтиламин (V) и *п*-толил-β-нафтиламин (VI):



IV

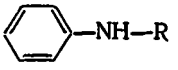


V



VI

было установлено, что метильная группа в *п*-положении понижает активность фенил-β-нафтиламина, а под влияиием электроотрицательных заместителей OH и Cl активность его повышается. Существенно повышают активность вторичных ароматических аминов электронодонорные группы у атома азота. Так, активность замещенного ароматического амина



в зависимости от R меняется следующим образом:

R	Активность амина, усл. ед.	R	Активность амина, усл. ед.
H	40	β-Нафтил	80
CH_3	15	Вторичный бутил	10000
α-Нафтил	104		

Наблюдается корреляция между активностью стабилизатора и его окислительно-восстановительным потенциалом. Для эффектив-

ных противостарителей аминного типа значения окислительно-восстановительного потенциала находятся в пределах от 0,35 до 0,95 В.

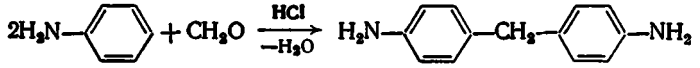
Первичные амины или противостарители, имеющие первичную и вторичную аминогруппы, окисляются (частично) молекулярным кислородом. Такая активность ингибитора обусловливает его непроизводительный расход; кроме того, сам ингибитор, окисляясь легче углеводорода каучука, может играть роль катализатора окисления каучука.

Наиболее эффективными противостарителями являются вторичные ароматические амины.

Они не окисляются молекулярным кислородом ни в сухом виде, ни в растворах, но окисляются перекисями каучука в процессе теплового старения и при динамической работе, вызывая обрыв цепи. Так, фенил-β-нафтиламин, дифениламин, N,N′-дифенил-*п*-фенилендиамин при динамическом утомлении или тепловом старении резин расходуются почти на 90%. При этом изменяется только содержание групп NH, содержание же азота в резине остается неизменным, что указывает на присоединение противостарителя к углеводороду каучука.

Практически все амины, применяемые в качестве противостарителей, изменяют окраску вулканизатов при старении, поэтому их не рекомендуется применять в цветных резинах.

Первичные ароматические амины. В настоящее время первичные ароматические амины из-за их не очень высокой эффективности применяются для защиты резин от старения довольно ограниченно. Являясь сильными основаниями, они существенно повышают вулканизационную активность ускорителей классов тиазолов, тиурамсульфидов и дитиокарбаматов и могут в смесях с этими ускорителями вызвать подвулканизацию резиновых смесей. Наиболее распространенным первичным амином является 4,4′-диаминодифенилметан (диамет, тонокс), который получают конденсацией анилина с формальдегидом в присутствии соляной кислоты.

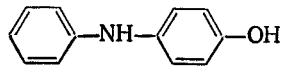
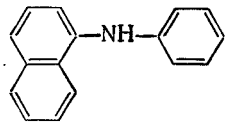
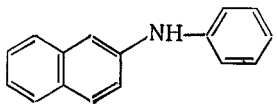
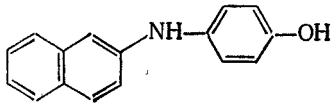
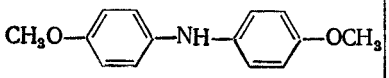


В чистом виде это белый кристаллический порошок с температурой плавления 90—91 °С. Технический продукт обычно представляет собой темно-желтую или коричневую воскообразную массу с температурой плавления 73—86 °С и плотностью 1120 кг/м³. Диамет защищает резины от теплового старения, а также в некоторой степени от свето-озонного старения и утомления, пассивирует металлы переменной валентности.

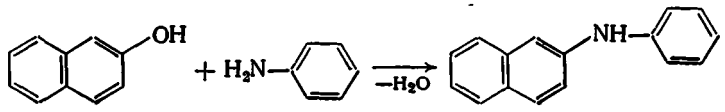
Вторичные ароматические моноамины. Это широко распространенная группа противостарителей для каучуков и резин.

Их характеристика приведена в табл. III.13.

Таблица III.13. Характеристика вторичных ароматическнх моноаминов

Название и химическая формула	Торговое наименование	Молекулярная масса	Температура плавления продукта, °С		Плотность, кг/м³	Внешний вид
			чистый	технический		
n-Оксидифениламин 	Дифенам О, гудрайт	185	74	69—74	—	Кристаллический порошок белого цвета
Фенил-α-нафтиламии 	Неозон А, иоиокс AN	219	62	54—55	1160—1210	Порошок или монолитная масса серого или коричневого цвета
Фенил-β-нафтиламин 	Неозон, Д, PBN, Антиоксидант PBN, нонокс D	219	108	104—106	1150—1230	Порошок светло-серого или светло-коричневого цвета
n-Оксифенил-β-нафтиламин 	*n*-Оксинеозон	235	135	128,5	—	Кристаллический порошок серого цвета
4,4′-Диметоксидифениламин 	Дифенам МО, термофлекс	229	103	101	1150—1250	Кристаллический порошок коричневого цвета

Из вторичных ароматических моноаминов наиболее широкое применение имеет фенил-β-нафтиламин, который получают конденсацией β-нафтола с анилином:



Он применяется как окрашивающий стабилизатор для большинства синтетических каучуков (от 0,5 до 1,5%) и как противостаритель для резин.

п-Оксинеозон применяется в основном совместно с неозоном Д. Его эффективность в неполярных каучуках проявляется уже при содержании около 0,05%. Он очень мало растворим в неполярных каучуках и выцветает из них при содержании 0,3—0,6%. Растворимость его существенно повышается с увеличением полярности каучуков.

О растворимости вторичных ароматических моноаминов в каучуках при 22 °С можно судить по следующим данным (г/100 г полимера):

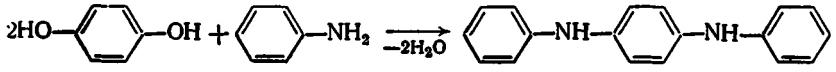
	Неозон Д	*п*-Оксинеозон		Неозон Д	*п*-Оксинеозон
СКИ-3	0,78	0,048	СКН-18	12,1	9,81
СКД	1,19	0,059	СКН-26	22,1	23,0
СКС-30АРК . . .	1,56	0,076	СКН-40	23,9	29,6
Наирит СР-50 . .	3,12	0,43	СКЭПТ	0,43	—

Вторичные ароматические моноамины оказывают незначительное активирующее действие на ускорители вулканизации.

Вторичные ароматические диамины. Противостарители этого класса обладают очень высоким защитным действием от теплового и озонного старения, утомления, пассивируют металлы переменной валентности.

Характеристика противостарителей этой группы приведена в табл. III.14.

Более высокое защитное действие диаминов по сравнению с моноаминами объясняется наличием в их молекуле двух активных центров. Одним из широко распространенных представителей этой группы противостарителей является N,N′-дифенил-*п*-фенилендиамии, который получают конденсацией гидрохинона с анилином:



Диафен ФФ широко применяется совместно с неозоном Д для стабилизации синтетических изопреновых, бутадиеновых, а также бутадиен-стирольных каучуков.

Наилучшим противостарителем по защите резин от теплового и озонного старения, а также от утомления является диафен ФП, однако он отличается сравнительно высокой летучестью и легко

Таблица III.14. **Характеристика вторичных ароматических диаминов**

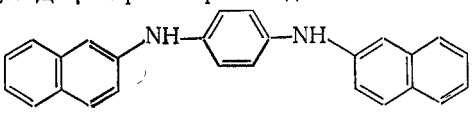
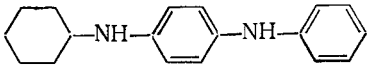
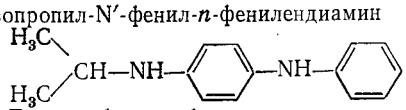
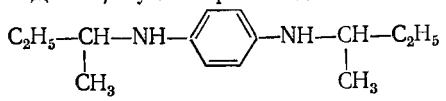
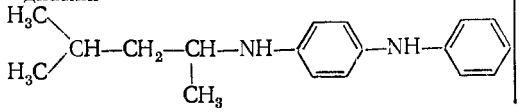
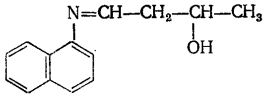
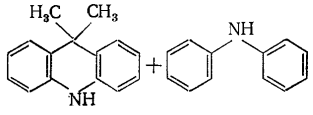
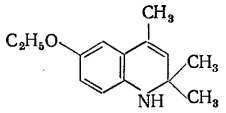
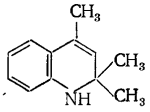
Название и хнмическая формула	Торговое наименоваине	Молекулярная масса	Температура плавлення продукта, °С		Плотность, кг/м³	Внешний вид
			чистый	технический		
N,N′-Дифенил-*n*-фенилендиамин 	Диафен ФФ, ДФФДА, Эджрайт DPPD, DPPD	260	152	136	1200—1280	Порошок темно-серого цвета
N,N′-Ди-β-иафтил-*n*-фенилендиамин 	Диафен НН, эджрайт, Уайт DNPPD, нонокс CJ	360	235	229	1200—1280	Порошок светло-серого цвета
N-Циклогексил-N′-фенил-*n*-фенилендиамин 	Диафен ФЦ, флексон 6Н, сантофлекс GP, продукт 4010	266	115	112—115	1290—1340	Порошок серовато-синего цвета
N-Изопропил-N′-фенил-*n*-фенилендиамин 	Диафен ФП, сантофлекс IP, продукт 4010 NA, флексон 3С	226	80,5	75	1140—1170	Чешуйки серо-фиолетового цвета
N,N′-Ди-*втор*-бутил-*n*-фенилендиамин 	Диафен ББ, топанол М	220	—	—	940	Жидкость красновато-коричневого цвета
N-(1,3-Диметилбутил)-N′-фенил-*n*-фенилендиамин 	Диафен ФДМБ, сантофлекс 13, продукт 4020	268	—	—	1010	Кристаллический легкоплавкий порошок

Таблица III.15. Характеристика продуктов конденсации аминов с альдегида

Название и химическая формула	Молекулярная масса	Торговое наименование
Альдоль-α-нафтиламин (продукт конденсации α-нафтиламина с альдолем) 	213	Альнафт, альдоль, эджрайт-резин
Смесь продуктов конденсации дифениламина с ацетоном 	—	Акридин МД, BLE-25, эджрайт, суперфлакс
2,2,4-Триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолин (продукт конденсации *n*-этоксианилина с ацетоном) 	217	Хинол ЭД, сантофлекс AW
Полимер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (продукт конденсации ацетона с аниилином) 	173 (мономер)	Ацетонанил, эджрайт *AK*, флектол *B*, сантофлекс *R*

экстрагируется из резин водой (особенно подкисленной). С увеличением величины алкильной группы заместителя увеличивается растворимость вторичных ароматических диаминов в полимерах, повышается устойчивость к вымыванию водой, уменьшается летучесть и токсичность. По последним показателям диафен ФДМБ лучше диафена ФП. О растворимости вторичных ароматических диаминов в каучуках при 22 °С можно судить по следующим данным (г/100 г полимеров):

	Диафен ФП	Диафен ФДМБ		Диафен ФП	Диафен ФДМБ
СКИ-3	0,98	4,1	СКМС-30АРК . .	1,91	8,1
СКД	0,61	6,8	Наирит СР-50 . .	5,45	19,8

ми или ацетоном

Температура плавления технического продукта, °С	Плотность, кг/м³	Внешний вид
60—70	1160—1170	Стекловидная смола оранжево-красного цвета
—	1080—1180	Вязкая жидкость темно-коричневого цвета
—	1030—1040	Вязкая темная жидкость
70—85	1060—1080	Гранулы янтарного цвета

Вторичные ароматические диамины значительно активируют ускорители серной вулканизации и могут вызвать подвулканизацию резиновых смесей. Наиболее активны в этом отношении производные с алкильными заместителями у атомов азота.

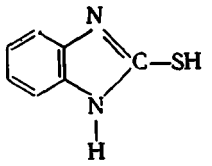
Продукты конденсации первичных и вторичных ароматических аминов с альдегидами или ацетоном. Эти противостарители представляют собой, как правило, смесь продуктов разной степени конденсации. Характеристика некоторых, наиболее распространенных противостарителей этой группы приведена в табл. III.15.

Эти продукты в смеси с неозоном Д эффективно защищают резины от теплового старения.

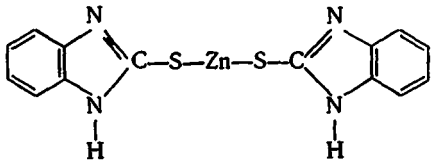
Хинол ЭД в смеси с диафеном ФП проявляет очень высокую активность при защите резин от озонного старения.

Продукты конденсации аминов с альдегидами или ацетоном содержат свободные амины (анилин, дифениламин, нафтиламин) и поэтому активируют процессы вулканизации.

Широкое применение для защиты от теплового старения цветных резин, особенно вулканизованных в присутствии тиурамдисульфидов и карбаматов, находят меркаптобензимидазол (желтовато-белый порошок с температурой плавления 290 °С) и его цинковая соль:



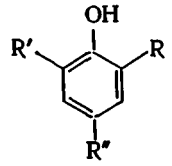
меркаптобензимидазол



цинковая соль меркаптобензимидазола

Замещенные фенолы. Так же как и для аминов эффективность действия замещенных фенолов определяется способностью взаимодействовать с полимерными радикалами и определяется легкостью отрыва атома водорода фенольной группы и стабильностью образовавшегося радикала.

При изучении активности замещенных монофенолов типа



было обнаружено следующее:

1) электронодонорные метильные и *трет*-бутильные группы повышают активиость противостарителя, но меиее эффективны, если находятся в *м*-положении;

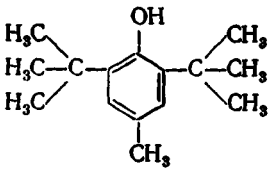
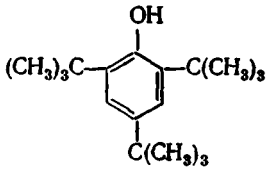
2) электроноакцепторные группы NO_2, Cl, Br, I, F, COOH снижают эффективность противостарителя;

3) разветвленные алкильные группы в *о*-положении повышают активность противостарителя, а в *п*-положении снижают.

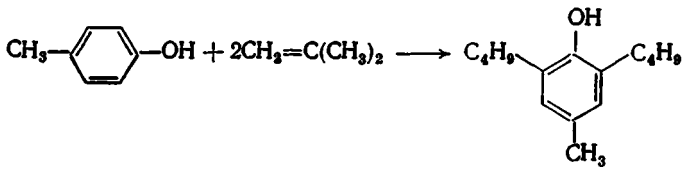
Применение фенолов как противостарителей было основано на наблюдениях за поведением НК, высушенного в дыму костра. Такой каучук обладает высоким сопротивленнем стареиию. Известно, что при «копчении» в каучуки попадает большое количество фенолов и крезолов. Фенолы, как правило, менее эффективиые стабилизаторы, чем вторичные моно- и диамины, ио они ие изменяют окраски вулканизатов при стареиии и поэтому широко применяются как неокрашивающие противостарители в цветных резинах.

Замещенные монофенолы. Характеристика некоторых представителей этой группы приведена в табл. III.16.

Таблица III.16. **Характеристика замещенных монофенолов**

Название, химическая формула	Торговое наименование	Молекулярная масса	Температура плавления, продукта, °С		Плотность, кг/м³	Внешний вид
			чистый	технический		
4-Метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол 	Алкофен БП, нонол, CAO-1, нонокс TBS	220	70	67	900—1050	Кристаллическнй порошок белого цвета с желтым оттенком
2,4,6-Три-*трет*-бутилфенол 	Алкофен Б	262	135	129—131	—	Кристаллический порошок белого цвета с голубым или зеленым оттенком
Смесь продуктов алкилнрования фенола стиролом	Алкофен МБ, монтаклер, эджрайт Spar, нонокс SP	—	—	—	1100	Жидкость от желтого до коричневого цвета

Наиболее распространенный противостаритель из этой группы — 4-метил-2, 6-ди-*трет*-бутилфенол — получают алкилированием *п*-крезола изобутиленом:



Алкофен БП широко используется в качестве стабилизатора неокрашивающихся изопреновых и бутадиеновых каучуков, применяемых в производстве цветных резиновых изделий, а также изделий, применяемых в пищевой промышленности. Он хорошо растворяется в каучуках, однако характеризуется высокой летучестью. Все замещенные монофенолы являются стабилизаторами СК.

Менее летучими являются замещенные бисфенолы.

Замещенные бисфенолы. Характеристика наиболее распространенных противостарителей этой группы приведена в табл. III.17.

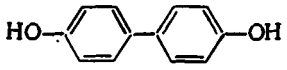
Бисалкофен БП широко используется для стабилизации СК, применяемых при производстве цветных резиновых изделий. Он защищает резины от теплового старения, утомления, пассивирует металлы переменной валентности. Тиоалкофен БП повышает озоностойкость цветных резин. О растворимости замещенных фенолов в каучуках при 22 °С можно судить по следующим данным (г/100 г полимера):

	Алкофен БП	Бисалкофен БП		Алкофен БП	Бисалкофен БП
СКИ-3	15,6	1,21	Наирит СР-50 . .	11,3	2,28
СКД	17,8	1,84	СКН-26	20,1	14,4
СКМС-30АРК . .	16,5	1,62	СКЭПТ	10,9	0,60

Противостарители фенольного типа практически не оказывают влияния на скорость вулканизации резиновых смесей.

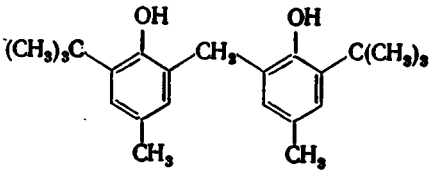
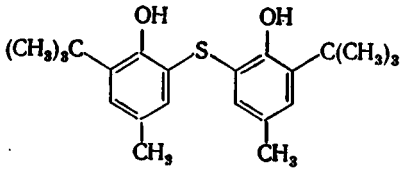
Другие противостарители фенольного типа. Из них практическое применение имеют:

4,4′-диоксидифенил (ДОД)

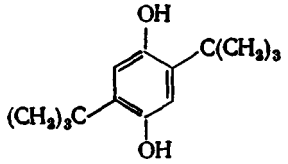


белый кристаллический порошок с температурой плавления 260 °С, плотностью 1220 кг/м³, который пассивирует действие металлов переменной валентности и защищает резины от теплового старения;

Таблица III.17. Характеристика замещенных бисфенолов

Название и химическая формула	Торговое наименование	Молекулярная масса	Температура плавления продукта, °С		Плотность, кг/м³	Внешний вид
			чистый	технический		
2,2′-Метилен-бис(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) 	Бисалкофеи БП, продукт 2246, САО-5, антиоксидант 1	340,5	133	128	1080	Порошок белого цвета
2,2′-Тио-бис(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) 	Тиоалкофен БП, САО-6	359	86	83	1010	Бесцветный кристаллический порошок

2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинон (дибуг)



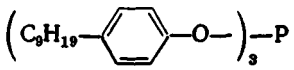
светло-серый порошок с температурой плавления 218 °С, плотностью 1100 кг/м³, который находит применение как неокрашивающий стабилизатор синтетических каучуков и для защиты от теплового старения цветных резин; допущен для использования в резинах, соприкасающихся с пищевыми продуктами.

Эфиры фосфористой кислоты. Активными противостарителями, способными разрушать полимерные гидроперекиси, а также взаимодействовать со свободными радикалами, являются эфиры фосфористой кислоты $(R'O)_3P$, которые при взаимодействии с гидроперекисями образуют следующие продукты:

$$ROOH + (R'O)_3P \longrightarrow ROH + (R'O)_3P{=}O$$

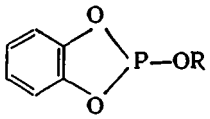
Наиболее активным противостарителем этого класса является три-(*n*-нонилфенил)-фосфит, который получают взаимодействием *n*-нонилфенола с треххлористым фосфором.

Три-(*n*-нонилфенил)-фосфит (фосфит НФ, полигард)

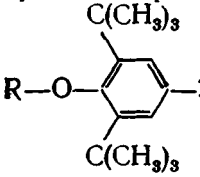


светло-желтая вязкая жидкость с плотностью 980—990 кг/м³, широко применяется как неокрашивающий стабилизатор бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных и других каучуков.

Высокоэффективными стабилизаторами являются смешанные эфиры пирокатехинфосфористой кислоты:



среди которых наибольшей активностью обладают соединения с



токсичностью.

Совместное действие двух противостарителей. При использовании двух противостарителей с одинаковым механизмом действия (например, обрывающих цепи), обычно наблюдается аддитивность.

Если ингибирующий эффект комбинации двух противостарите-

лей больше, чем эффект любого из них в той же (суммарной) концентрации, такую комбинацию считают *синергической* (взаимоусиливающей).

Наиболее часто синергический эффект наблюдается при введении противостарителей, действующих по разным механизмам.

Известен, например, синергический эффект замещенных фенолов и аминов с эфирами фосфористой кислоты, аминов с сульфидами (некоторыми ускорителями вулканизации, например, МБТ).

Значительное усиление ингибирующего действия объясняется тем, что один из ингибиторов замедляет образование гидроперекиси и тем предохраняет второй ингибитор, разрушающий перекиси, от быстрого расходования. В свою очередь, второй ингибитор, замедляя зарождение цепей, сохраняет первый ингибитор.

Весьма интересны факты, относящиеся к поведению добавок веществ, стимулирующих действие ингибиторов. Например, фосфорная кислота не оказывает на окисление ингибирующего действия. Совместно с ингибитором фосфорная кислота приводит к более эффективному торможению.

Было установлено, что при окислении хинон в присутствии фосфорной кислоты частично превращается в гидрохинон, более сильный ингибитор.

При ингибировании окисления фенолами они превращаются в хиноны. Введение фосфорной кислоты приводит к обратимому превращению хинонов в фенолы. Таким образом, такой стимулятор, как H_3PO_4, создает условия, при которых молекула ингибитора несколько раз обрывает цепи; такой механизм резко повышает эффективность ингибитора.

ЗАЩИТА РЕЗИН ПРИ СТАРЕНИИ

Тепловое старение резин. При тепловом старении резин, которое протекает при повышенных температурах, необратимо изменяются практически все основные физико-механические свойства. Эластичность и способиость к высокой деформации при этом всегда уменьшаются, в результате изменения состава и структуры вулканизата при взаимодействии с кислородом, уменьшения активной части вулканизационной сетки и др.

На рис. III.12 и III.13 показано изменение прочности и относительного удлинения резин на основе различных каучуков при тепловом старении.

При тепловом старении вулканизатов НК получаются продукты окисления, частично растворимые в 0,5 н. спиртовом растворе едкого кали; при этом растворимая в этиловом эфире часть экстракта содержит 4—5% кислорода, нерастворимая — 7—8% кислорода. Кроме того, получаются продукты (левулиновый альдегид и ряд кетоноальдегидов), которые при конденсации с уксуснокислым аммонием дают характерное окрашивание. С увеличением степени окисления интенсивность цветной реакции резко возрастает.

Скорость теплового старения увеличивается с повышением температуры, причем закономерности изменения скорости старения отличаются у резин различного состава. Для резин на основе непредельных каучуков закономерность изменения свойств от температуры старения будет оставаться постоянной примерно до 100 °С. Достаточно длительная работоспособность резии на основе НК и СКИ-3 сохраняется при температурах до 100 °С, для резин на основе СКД, СК(М)С всех марок, СКН всех марок и наирита—примерно до 130 °С, для резин на основе БК, СКЭП и СКЭПТ, акрилатных каучуков и ХСПЭ — примерно до 150 °С. Определив закономерности изменения свойств при ускоренном старении при

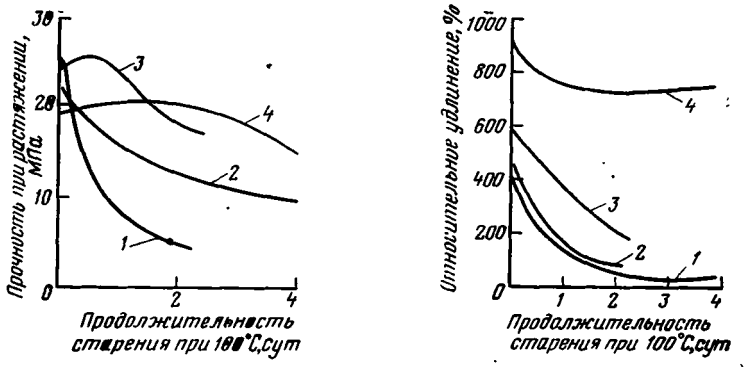


Рис. III.12. Изменение прочности при растяжении вулканизатов различных каучуков при тепловом старении:
1 — натуральный; *2* — бутадиен-стирольный; *3* — хлоропреновый; *4* — бутилкаучук.

Рис. III.13. Изменение относительного удлинения вулканизатов различных каучуков при тепловом старении:
1 — бутадиен-стирольный; *2* — натуральный; *3* — хлоропреновый; *4* — бутилкаучук.

повышенной температуре, можно прогнозировать изменение свойств в условиях хранения и эксплуатации резин при умеренных температурах. Ингредиенты резиновых смесей существенно влияют на тепловое старение.

Так, активные наполнители, особенно высокодисперсный технический углерод, адсорбируют ингибиторы окисления и таким образом уменьшают их активное влияние на старение резины. Одиако тот же технический углерод может являться акцептором свободных радикалов и замедлять окисление. Отношение наполнителя к окислению будет зависеть от его природы, от типа ингибиторов, введенных в резину, и от характера вулканизационных связей.

Ускорители вулканизации, как и продукты их превращения, остающиеся в резинах (меркаптаны, карбаматы и др.), могут участвовать в окислительных процессах. Меркаптобензтиазол, дитиокарбаматы, тиурамсульфиды вызывают разложение гидропероксидов по молекулярному механизму и способствуют, таким образом, защите резин от термического старения, являясь превентивными

противостарителями. Этим может объясняться высокая стойкость к термическому старению полученных вулканизатов.

Существенное влияние на термическое старение оказывает природа вулканизационной сетки. При умеренной температуре (до 70 °С) свободная сера и полисульфидные поперечные связи замедляют окисление. Однако при повышении температуры перегруппировка полисульфидных связей, в которую может вовлекаться и свободная сера, приводит к ускоренному окислению вулканизатов, которые оказываются в этих условиях нестойкими. Поэтому необходимо подбирать вулканизующую группу, обеспечивающую образование стойких к перегруппировке и окислению поперечных связей (малая сульфидность, углерод — углеродные и др.).

При эксплуатации резины в среде масел, воды и при повышенных температурах может наблюдаться улетучивание и вымывание противостарителя из вулканизата. Наиболее эффективным способом предотвращения этих явлений в процессе эксплуатации является применение противостарителей, фиксированных на полимерных цепях. Это может достигаться введением в резиновые смеси *п*-нитрозофенолов и *п*-нитрозоаминов, которые в процессе вулканизации способны реагировать с макромолекулами.

Утомление резин при многократных деформациях. Основные виды резиновых изделий (шины, конвейерные ленты, ремни, рукава и др.) в процессе эксплуатации подвергаются различным видам деформаций. Поэтому изыскание путей стабилизации резин в процессе утомления и продление срока их службы является важнейшей экономической задачей при использовании каучука, резины, синтетических волокон и пластических масс.

Как и при старении в статических условиях, при утомлении основными факторами, определяющими изменение свойств, являются термоокислительные процессы. Однако под действием механических нагрузок происходит дополнительная механическая активация окислительных процессов, которая увеличивается с ростом амплитуды механической деформации.

Механическая активация ускоряет разрыв полисульфидных связей, что в свою очередь может привести к ускорению окислительных процессов.

Именно вследствие механической активации окислительных процессов выносливость вулканизатов в условиях многократных деформаций в воздушной среде по сравнению с инертной существенно понижается, что может быть проиллюстрировано следующими данными:

°С	Число циклов до разрушения на воздухе (тыс.)	Число циклов до разрушения в среде азота (тыс.
20	90	180
40	45	190
60	20	200
80	7	195
100	2	210

Обычно ингибиторы термического старения оказываются эффективными при защите резин в условиях динамического нагружения.

Для получения резин, стойких в условиях многократных деформаций, необходимо:

создание вулканизационных структур, обеспечивающих сохранение пространственной сетки в процессе утомления (поперечные связи невысокой сульфидности);

введение ингибиторов, препятствующих развитию термоокислительных процессов;

высокая диффузионная способность ингибиторов.

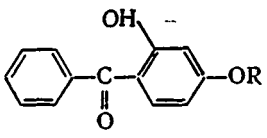
Хорошее защитное действие в условиях многократных деформаций проявляют вторичные ароматические диамины, из которых наибольший эффект защиты обеспечивает изопропилфенил-*n*-фенилендиамин (диафен ФП).

Старение под действием света. В практике при эксплуатации резиновых изделий (шины, галоши, аэростаты заграждения и др.) всегда наблюдается совместное действие света и кислорода, поэтому приходится рассматривать их суммарное влияние на процесс старения.

В отличие от термического старения, которое происходит во всей массе, световому старению подвергаются поверхностные слои каучуков и резин. Наиболее активное действие оказывает излучение фиолетовой и ультрафиолетовой части спектра. По активности лучи спектра располагаются в следующем нисходящем порядке: ультрафиолетовые, фиолетовые, зеленые, желтые, красные. При действии лучей красной и инфракрасной частей спектра следует учитывать их дополнительное тепловое воздействие.

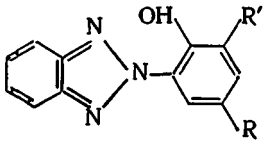
Старение каучуков на свету является фотохимическим процессом: молекула каучука поглощает квант энергии, соответствующий длине волны света, переходя в состояние возбуждения. Это состояние неустойчиво: либо молекула отдает энергию в виде светового кванта (флуоресценция), либо энергия превращается в химическую и расходуется на реакции окисления и деструкции. Чем меньше длина волны, тем больше энергия кванта и возбуждение молекулы. По сравнению с каучуком вулканизаты характеризуются более широкой полосой поглощения видимой части спектра, чем продолжительнее вулканизация, тем шире область поглощения.

Для защиты каучуков от действия света могут быть использованы светостабилизаторы, из которых высокую активность проявляют производные бензофенонов



где R—H, алкил

и бензтриазола



где R, R′ — алкилы.

Защита резин от светового старения имеет практическое значение. В основном стойкость резин к световому старению зависит не от стойкости полимера, а от свойств других ингредиентов, которые могут выступать в роли светофильтров, ингибиторов или сенсибилизаторов.

Очень хорошим светофильтрующим действием обладает технический углерод, который полностью поглощает видимый свет и сильно отражает ультрафиолетовые лучи. Резины, наполненные техническим углеродом, практически не нуждаются в дополнительной защите от действия света.

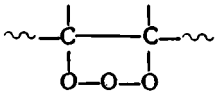
Значительным светофильтрующим действием обладают такие светлые наполнители, как оксид цинка и диоксид титана, которые однако, вызывают обесцвечивание красителей.

Существенное фотосенсибилизирующее действие на резины оказывают некоторые широко применяемые противостарители, в частности фенил-β-нафтиламин, альдоль-α-нафтиламин и др. Фотосенсибилизирующее действие различных добавок может быть устранено при использовании различных веществ, оказывающих светофильтрующее действие.

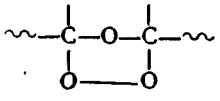
Светостабилизаторамн, существенно защищающими резины от светового старения в присутствии различных ингредиентов, являются диэтил- и дибутилкарбаматы никеля. В их присутствии улучшается защита от действия света как окрашенных в различные цвета, так и черных резин, содержащих технический углерод.

Озоиное старение резнны. Разрушение резин под влиянием озона является одним из наиболее активных видов старения. В отличие от кислородного старения, протекающего во всей массе, озон действует исключительно на поверхности резины. Кроме того по характеру происходящих химических реакций озонное старение каучука и резин резко отличается от старения под влиянием обычного атмосферного кислорода.

Озон весьма энергично взаимодействует с молекулами каучука по месту двойных связей, образуя озониды:



которые легко перегруппировываются в сравнительно более устойчивые изоозониды:



Однако изоозониды также легко разлагаются с образованием продуктов окисления каучука. При наличии деформации растяжения на поверхности резины при действии озона возникают трещины, направленные перпендикулярно растягивающему усилию. Быстро разрастаясь, они приводят к разрушению резины.

При действии озона на нерастянутую резину или каучук появляется окисленная поверхностная хрупкая пленка, но трещины при этом не наблюдаются.

Стойкость резин к действию озона характеризуют временем до появления трещин или временем индукционного периода $\tau_и$, и временем до разрушения образца $\tau_р$.

С увеличением деформации образцов до определенного для каждой резины «критического» значения $\tau_и$ и $\tau_р$ уменьшаются. Дальнейшее ее увеличение уже не будет сказываться на $\tau_и$, а в некоторых случаях $\tau_и$ даже увеличится за счет ориентационного упрочнения резины. Значения критической деформации для резин на основе непредельных каучуков находятся в пределах от 10 до 35%.

Следует отметить, что многие резиновые изделия при эксплуатации всегда находятся в напряженном состоянии (например, шины, рукава, ремни). Для увеличения сопротивления озонному разрушению при конструировании резиновых изделий следует избегать внешних напряжений, острых углов; не менее важно равномерное распределение ингредиентов в каучуке для устранения «внутренних» напряжений.

Понижение температуры приводит к резкому замедлению озонного старения в условиях испытаний при постоянном значении деформации; при температурах, превышающих на 15—20 °С температуру стеклования полимера, старение практически полностью прекращается.

Время до образования трещин $\tau_и$ обратно пропорционально концентрации озона C:

$$\tau_и = \frac{K_1}{C^n}$$

где K_1 — постоянная величина; n — коэффициент, меняющийся для различных резин.

Для получения характеристики озоностойкости материалов в условиях эксплуатации изделий, учитывая вышесказанное, определяют время до появления трещин и до разрушения образца при нескольких значениях деформации, нескольких концентрациях озона и в интервале температур, при которых работает изделие.

Следует отметить, что концентрация озона у земной поверхности колеблется от $2 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-6}$% (масс.)* и вполне достаточна

* Концентрацию озона выражают в следующих единицах: 1 г озона на 10^8 г воздуха, т. е. C $1 \cdot 10^{-6}$ % (масс.) $= 0{,}6 \cdot 10^{-6}$ % (об.) $= 1{,}28 \cdot 10^{-11}$ г/л $= 1{,}28 \cdot 10^{-5}$ кг/м^3 $= 2{,}7 \cdot 10^{-3}$ ммоль/л.

для того, чтобы вызвать растрескивание резин на основе непредельных каучуков за короткий срок.

Стойкость резин к действию озона зависит главным образом от химической природы каучука, что характеризуется следующими данными:

	Время до появления трещин при старении в атмосферных условиях в тени (сут):	
	деформация 10%	деформация 50%
СКТВ, ХСПЭ, СКФ-26, БК, СКЭП, СКЭПТ, наирит	более 1460	более 1460
НК	32	32
СКМС-10	22	22
СКН-26	4	4
наирит+СКН-26 (1:1)	79	23

Резины на основе различных каучуков по озоностойкости можно разделить на четыре группы:

особостойкие резины, не растрескивающиеся при действии атмосферного озона в течение иескольких лет и устойчивые более 1 ч при концентрации 0,1—1%, на основе фторкаучуков, этилен-пропиленовых, силоксановых каучуков, хлорсульфированного полиэтилена и полиизобутилена;

стойкие резины, не растрескивающиеся при действии атмосферных концентраций озона в течение нескольких лет и устойчивые более 1 ч при концентрации около 0,01% на основе бутилкаучука, полиуретанов, тиоколов, а также хлоропренового каучука с добавками защитных веществ;

умеренно стойкие резины, не растрескивающиеся при действии атмосферных концентраций озоиа в течение нескольких месяцев и устойчивые более 1 ч к концентрации озона около 0,001%, на основе хлоропренового каучука без защитных добавок и резины на осиове непредельных каучуков (НК, СКС, СКН, СКИ-3, СКД) с защитнымн добавками;

нестойкие резины, растрескивающиеся при действии атмосферных концентраций озона в течение нескольких дней (до 1 мес), на основе всех высокоиепредельных каучуков, кроме хлоропренового, без защитных добавок.

Для защиты от действия озона применяют совместно физические и химические противоозоностарители (*антиозонанты*).

Химические антиозонанты способствуют каталитическому разложению озоиа на поверхности резины, вступают во взаимодействие с перекисными радикалами, перекисями и другими продуктами взаимодействия каучука с озоном и способствуют структурированию деструктированных при озоинровании молекул полимера.

Из химических антиозоиаитов высокой активиостью обладают алкил- и арилзамещеиные *n*-фенилендиамина, лучшими из которых являются N-изопропил-N′-феиил-*n*-феиилендиамин (диафен ФП), а также продукты коиденсации аиилина или *n*-этоксианили-

на с ацетоном (хинол ЭД и ацетонаиил). В промышленности с очень хорошим эффектом широко применяют смеси этих компонентов (1 масс. ч. диафена ФП+2 масс. ч. хинола ЭД или ацетонанила).

Для защиты цветных резин применяются феиолсульфиды (например, тиоалкофен БП). Более эффективной является трибутилтиомочевина

$$(C_4H_9)_2N—\underset{\underset{S}{\|}}{C}—NH(C_4H_9)$$

Действие физических антиозонантов основано на их миграции к поверхности резин и образовании на ней защитной пленки, препятствующей взаимодействию озона с каучуком.

Основными физическими антиозонантами являются предельные и нафтеновые углеводороды, по свойствам подобные воскам, содержащие в цепи 20—50 атомов углерода.

Линейные углеводороды — парафины — обладают высокой скоростью выцветания на поверхность резины и образуют на ней крупнокристаллическую хрупкую пленку.

Углеводороды изостроения — церезины, озокерит — значительно медленнее выцветают на поверхность и образуют микрокристаллическую плеику. Эффективность защитного действия восков, образующих микрокристаллическую пленку, выше, чем восков, образующих крупнокристаллическую плеику, так как последняя обладает меньшей плотиостью и отличается повышенной хрупкостью. Наибольшей эффективностью обладают смешанные воскоподобные продукты, содержащие смесь линейиых и изопарафинов, отличающиеся высокой скоростью выцветания и образующие на поверхности резин мелкокристаллическую плеику.

Максимальное защитиое действие воска при озонном старении резин наблюдается при оптимальной температуре его выцветания, которая зависит от природы углеводорода, его молекуляриой массы и температуры плавлеиия. Оптимальиая температура выцветания воска ниже его температуры плавления примерно на 20—30 °С. В соответствии с этим, для различных температур эксплуатации резин следует выбирать различиые воски.

Характеристика некоторых физических антиозонантов (восков) приведена в табл. III.18.

Защитное действие воска в резиновой смеси увеличивается при повышении его содержания до определеиной величины (2—3 масс. ч.), а при дальнейшем увеличении содержаиия защитное действие сиижается, при этом существенно ухудшаются прочностные и динамические свойства резин.

Увеличить толщину пленки физического антиозонаита на поверхности резины можно методом восковаиия — покрытием поверхности изделия расплавлеиным воском путем пульверизации.

Наибольший эффект защиты резии достигается применеиием смеси химических и физических аитиозонаитов, причем действие

Таблица III.18. **Характеристика физических антиозонантов (восков)**

Тип воска	Температура плавления, °С	Оптимальная температура выцветания, °С	Содержание углеводородов, %		Время до появления трещин в резине на основе СКМС-30РП	
			линейных	изостроения	23 °С*	50 °С**
Парафин	52,0	23	87	13	25 (трещин нет)	4
Сплав ЗВ-1	49,0	23	60	40	То же	4
Сплав АФ-1	64,0	35	34	66	»	15
Озокерит 60	64,8	35	45	55	»	9
Церезин 80	77,8	50	45	55	6	72 (трещин нет)
Паралайт 17	66,4	35	67	33	25 (трещин нет)	72 (трещин нет)
Паразон 11	78,8	50—70	57	43	14	72 (трещин нет)
Без воска	—	—	—	—	2	4

* Концентрация озона в камере $5 \cdot 10^{-4}$% (об.).
** Концентрация озона в камере $5 \cdot 10^{-5}$% (об.).

таких композиций больше аддитивного действия обоих компонентов. Это объясняется тем, что при наличии пленки воска на поверхности резины ускоряется миграция к поверхности химического антиозонанта. Повысить озоностойкость резин на основе непредельных каучуков можно также их совмещением с каучуками малой непредельности, например, со СКЭПТ, полихлоропреном или хлорбутилкаучуком.

Атмосферное старение резин. В реальных атмосферных условиях эксплуатации резины подвергаются совместному действию озона, кислорода, света, тепла, влажности и механических напряжений. Действие всех этих факторов порождает многочисленные одновременно протекающие химические реакции, которые, как правило, оказывают взаимоусиливающее действие на скорость разрушения резин.

Атмосферостойкость характеризуется изменением различных свойств при экспонировании образцов в естественных условиях. Естественно, что атмосферостойкость резин будет зависеть от географической широты и условий экспонирования. Поэтому для получения резин, стойких к атмосферным воздействиям, необходимо обеспечивать их защиту от старения с учетом условий эксплуатации конкретного резинового изделия.

Старение резин под действием ионизирующих излучений. Под действием ионизирующих излучений в резине происходят сложные процессы деструкции и структурирования, которые приводят к существенному ухудшению физических и физико-механических свойств резин.

Стойкость полимеров к действию ионизирующих излучений определяется в основном особенностью его взаимодействия с частицами или квантами ионизирующего излучения. По-видимому в зависимости от вида излучения, стойкость будет различна. При действии γ-излучения некоторые группы, в частности фенильные,

способны рассеивать энергию и таким образом повышать стойкость к ионизирующему излучению полимеров. Нестойкими будут полимеры, у которых при действии излучения сильно превалирует какой-либо один процесс — деструкции или структурирования. Нестойки к действию излучений резины на основе деструктирующегося бутилкаучука и сильно структурирующихся силоксановых и фторкаучуков, а также хлоропренового каучука.

Наибольшей стойкостью к облучению обладают резины на основе каучуков, в которых процессы деструкции и структурирования проходят с близкими скоростями (изопреновые, бутадиен-стирольные, этиленпропиленовые, уретановые и др.).

При облучении полимеров в них образуются свободные полимерные радикалы, которые могут взаимодействовать с кислородом. При этом изменение свойств от действия излучения будет дополняться окислением. Кроме того, на воздухе на процесс старения резин под действием излучения может накладываться действие озона, образующегося в результате ионизации воздуха. Очевидно, что скорость старения будет зависеть от мощности дозы облучения, которая будет определять длительность облучения и интенсивность озонирования, от температуры и среды, в которой происходит облучение. Так как сопутствующие действию излучения факторы (окисление, озон и др.) будут различным образом влиять на разные каучуки, то в зависимости от условий облучения их действие на резины будет очень специфичным.

Так как при старении под действием ионизирующих излучений большая роль принадлежит радикальным процессам, то существенное влияние будут оказывать защитные добавки, стабилизирующие свободные радикалы. Среди таких добавок — антирадов — оказались эффективными вторичные ароматические амины и диамины. Существенно повышать стойкость к облучению может технический углерод, особеино содержащий иа поверхности повышенное количество ароматических соединений.

Выбор резин, стойких к действию ионизирующих излучеиий, зависит также от условий эксплуатации.

Литература

Старение и стабилизация полимеров. Под ред. А. С. Кузьминского. М., «Химия», 1966. 212 с.

Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М., «Химия», 1972. 392 с.

Зуев Ю. С. Разрушеиие полимеров под действием агрессивиых сред. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Химия», 1972. 232 с.

Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичёв В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М., «Химия», 1976. 368 с.

Ангерт Л. Т. В кн.: Достижения иауки и технологии в области резины. М., «Химия», 1969, с. 111—130.

Дегтева Т. Г. В кн.: Достижения иауки и техиологии в области резины. М., «Химия», 1969, с. 131—153.

Борисова Н. Н., Ребизова В. Г., Косенкова А. С. Влияние факторов тропического климата иа свойства каучуков и резии. Тем. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 32 с.

Химические добавки к полимерам. Справочиик. М., «Химия», 1973. с. 272.

Глава 13

ПЛАСТИФИКАТОРЫ

ПЛАСТИФИКАЦИЯ

Получение полимерных материалов с определенным комплексом свойств связано не только с синтезом полимеров различного химического строения. Одним из важнейших методов модификации полимеров является *пластификация.* Суть ее состоит в изменении свойств полимеров путем введения в них добавок низкомолекулярных веществ — *пластификаторов,* изменяющих вязкость системы, гибкость молекул, подвижность надмолекулярных структур. Пластификаторы вводят в полимеры с целью повышения их эластичности или пластичности при переработке и эксплуатации.

Действие пластификаторов очень многообразно. В применении к полимерам, находящимся в застеклованном состоянии, пластификацию обычно связывают с понижением температуры стеклования и (или) температуры текучести. При пластификации каучуков изменяются температуры стеклования, вязкотекучие и некоторые другие свойства, определяющие переработку смесей, а также эластические и другие свойства вулканизатов.

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

Некоторые пластификаторы оказывают специфическое влияние на свойства резиновых смесей — повышают клейкость, уменьшают усадку при формовании и вулканизации. Введение пластификаторов существенно изменяет свойства вулканизатов и в некоторых случаях позволяет увеличивать их динамическую выносливость, сопротивление различным видам старения, стойкость к набуханию в воде, негорючесть и др. В то же время при введении пластификаторов практически во всех случаях снижаются прочностные свойства, напряжения при удлинении и твердость резины.

Вещества, хорошо совмещающиеся с каучуками, понижающие их вязкость и температуру стеклования и улучшающие эластические свойства и морозостойкость резин, обычно относят к собственно пластификаторам.

Вещества, которые облегчают переработку, снижают температуру текучести и уменьшают вязкость резиновых смесей, а также сообщают некоторые специфические свойства резинам, но не влияют на их морозостойкость, обычно называют *мягчителями.*

Обязательным условием, определяющим возможность практического применения низкомолекулярного вещества в качестве пластификатора, является его совместимость с полимером, то есть способность растворяться в полимере с образованием истинного раствора.

Совместимость полимера с пластификатором достигается в том случае, если их смешение будет сопровождаться уменьшением свободной энергии системы, т. е. $\Delta F < 0$ при

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$$

где ΔH — тепловой эффект смешения (изменение энтальпии); T — абсолютная температура; ΔS — изменение энтропии.

Из этого уравнения следует, что совместимость каучука с пластификатором достигается в том случае, когда алгебраическая сумма ΔH и $T\Delta S$ отрицательна. Энтропия в самопроизвольном адиабатическом процессе может только возрастать.

Так как при смешении увеличивается число возможных состояний смешиваемых компонентов, энтропия смешения будет положительной $\Delta S > 0$. Значение ΔS зависит от общего числа независимых кинетических единиц в системе и для полимеров с гибкими молекулярными цепями, где роль отдельных кинетических единиц играют сегменты макромолекул, может быть достаточно большим. ΔH может иметь как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от того, поглощается (отрицательный эффект, $\Delta H > 0$) или выделяется (положительный эффект $\Delta H < 0$) тепло при смешении.

Изменение свободной энергии ΔF может иметь отрицательное значение в том случае, если $\Delta H < 0$ и $T\Delta S > 0$ или если даже $\Delta H > 0$, но абсолютная величина $T\Delta S > \Delta H$.

В отсутствие взаимодействий между компонентами смеси (например, сольватации) тепловой эффект смешения равен:

$$\Delta H = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \Phi_1 \cdot \Phi_2$$

где V_m — объем смеси; δ_1 и δ_2 — параметры растворимости компонентов смеси; Φ_1 и Φ_2 — их объемные доли.

При отрицательном тепловом эффекте условия совместимости будут наиболее благоприятны при $\Delta H \longrightarrow 0$, то есть при $\delta_1 \longrightarrow \delta_2$.

При смешении полярных полимеров с полярными растворителями часто наблюдается положительный тепловой эффект смешения ($\Delta H < 0$) за счет взаимодействия полярных групп полимера и растворителя (сольватации полимера), что благоприятствует совместимости компонентов.

Часто оказывается совместимой с полимером смесь пластификаторов, каждый компонент которой отдельно с полимером не совместим. Это происходит при условии

$$\delta_p = \delta_{s_1} \cdot \Phi_1 + \delta_{s_2} \Phi_2$$

где δ_p, δ_{s_1} и δ_{s_2} — параметры растворимости соответственно полимера и пластификаторов, причем $\delta_{s_1} < \delta_p < \delta_{s_2}$; Φ_1 и Φ_2 — объемные доли пластификаторов в смеси.

При отсутствии взаимодействия полимера с пластификатором в случае достаточного различия параметров растворимости может наблюдаться их ограниченная совместимость, которая увеличивается с повышением температуры за счет возрастания $T\Delta S$. Введение ограниченно совместимых пластификаторов в количествах существенно выше предела их совместимости, как правило, не рекомендуется, так как это приводит к выцветанию избыточного количества таких пластификаторов на поверхность полимеров и может оказывать существенное влияние на технологические свойства смесей и некоторые эксплуатационные свойства резин.

Пластификаторы (жирные кислоты, парафины и др.), обладающие ограниченной совместимостью с каучуком и иногда называемые «смазывающими» пластификаторами, или диспергаторами, играют существенную роль при получении резины: при введении их в смесь уменьшается прилипание резиновых смесей к поверхности оборудования, облегчается формование и улучшается поверхность формованной резиновой смеси. В отдельных случаях такие пластификаторы облегчают диспергирование ингредиентов в каучуке.

Вследствие специфического влияния пластификаторов на свойства каучуков и резиновых смесей, не существует общего метода оценки эффективности их действия.

Поведение полярных и неполярных полимеров в присутствии пластификаторов различно. Если вводимые пластификаторы полярны или легко поляризуются и содержание их относительно невелико (не более 15% массы полимера), понижение (смещение) температуры стеклования полярных полимеров ΔT_c, в соответствии с правилом С. Н. Журкова, пропорционально мольной доле введенного пластификатора:

$$\Delta T_c = K \cdot n$$

где K — коистанта, зависящая от природы полимера; n — число молей пластификатора.

Понижение температуры стеклования является результатом взаимодействия полярных молекул пластификатора с полярными группами полимера. При этом каждая молекула пластификатора блокирует одну полярную группу полимера, экранируя их взаимодействие друг с другом. Таким образом, для одинакового снижения температуры стеклования необходимо ввести в полимер одинаковое число молей пластификатора.

Эта закономерность достаточно строго соблюдается лишь при использовании в качестве пластификаторов полярных низкомолекулярных веществ довольно простого строения.

В неполярных однородных по составу полимерах любое место цепи энергетически равноценно, и поэтому чем больше поглощено пластификатора, тем больше участков полимерных цепей будет выключено из взаимодействия друг с другом и тем легче перемещение сегментов макромолекул.

В этом случае справедливым оказывается правило Каргина — Малинского, согласно которому введение равных объемов различных пластификаторов понижает температуру стеклования полимера на одну и ту же величину:

$$\Delta T_c = Kc$$

где K — константа, зависящая от природы полимера; c — объемная доля пластификатора.

Эти правила выполняются лишь для двух предельных случаев. Чаще всего (особенно для сополимеров), наблюдается отклонение от этих правил вследствие одновременного действия участков цепей систем, содержащих полярные и неполярные группы. Из этих правил как будто бы следует независимость пластификации от химической природы пластификатора. Однако по мере изучения влияния пластификаторов на стекловаиие различных полимеров было установлено, что эффект пластификации зависит от химической природы пластификатора, от размера и формы его молекул, вязкости и температуры стеклования.

ПЛАСТИФИКАТОРЫ И МЯГЧИТЕЛИ

Вещества, используемые в качестве пластификаторов, должны быть технически доступными (наличие сырьевой базы, освоенной технологии и др.) и обладать следующими общими свойствами:

совместимостью с полимером;

химической и термической стойкостью во всех процессах производства и при эксплуатации резиновых изделий;

малой летучестью (низким парциальным давлением паров) и отсутствием неприятного запаха;

минимальным изменением вязкости при изменении температуры;

отсутствием токсического действия;

возможно меньшим влиянием на поведение ингредиентов резиновых смесей (не изменять длительность вулканизации, окраски светлоокрашенных резин и др.).

Важным требованием к пластификаторам является их низкая стоимость.

При производстве резиновых изделий желательно применять такие пластификаторы, которые бы в процессах переработки ока-

зывали пластифицирующее действие и улучшали технологические свойства резиновых смесей, а в процессе вулканизации структурировались и практически не изменяли свойства вулканизата.

Так как действие пластификаторов различается в зависимости от природы полимера, то обычно пластификация в резиновых смесях и резинах определяется путем сравнения свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе данного каучука без пластификатора и с различным его содержанием.

Число продуктов, применяемых в качестве пластификаторов, очень велико. Большинство пластификаторов относится к продуктам органического происхождения и имеет весьма сложный состав.

В резиновой промышленности наиболее распространена классификация пластификаторов по их происхождению:

продукты переработки нефти;
продукты переработки каменного угля и горючих сланцев;
продукты растительного и животного происхождения;
синтетические вещества.

Продукты переработки нефти. Различные продукты переработки нефти — мазуты, гудроны, различные масла, нефтяные битумы, парафины и церезины — являются наиболее распространенными мягчителями, применяемыми в резиновой промышленности. В зависимости от источника и способа получения, состава и физических свойств они существенно различаются по своему действию и применению в резиновых смесях.

Мазуты — жидкие нефтепродукты, получаемые после отгонки из нефти легкокипящих бензиновой и керосиновой фракций и солярового масла. Содержат в своем составе жидкие углеводороды жирного, ароматического и нафтенового рядов, полутвердые полициклические соединения (асфальтены), находящиеся в нефти в тонкодисперсном состоянии, азотистые основания и другие продукты. Состав и качество мазутов определяется составом нефти. Практически они подразделяются на парафинистые и непарафинистые. При введении в резиновые смеси на основе непредельных неполярных каучуков мазуты понижают вязкость, улучшают некоторые технологические свойства смесей и облегчают смешение каучуков с наполнителями. Вследствие переменного состава их влияние на физико-механические свойства резин достаточно различно и поэтому они не применяются при производстве ответственных изделий.

Гудроны — различные высокомолекулярные вязкие остаточные продукты переработки нефти различного состава с преобладанием асфальтенов. Так как гудроны очень неудобны для непосредственного применения в качестве мягчителей, то путем окисления их превращают в битумы, которые довольно широко используются в резиновой промышленности.

Нефтяной битум (рубракс) — черный, смолообразный твердый продукт с температурой размягчения 125—135 °С (марка А) и 135—150 °С (марка Б), с содержанием асфальтенов 32—40% и смол — 15—23%. При введении рубракса вязкость резино-

вых смесей практически не меняется, но улучшается формование за счет уменьшения эластического восстановления и повышения каркасности смеси.

При содержании рубракса в резинах на основе непредельных неполярных каучуков до 10 масс. ч. их прочностные свойства практически не меняются, однако повышается твердость и снижается эластичность. В резиновые смеси, наполненные техническим углеродом, вводят 5—10 масс. ч. рубракса, который является разбавителем (так как уменьшается содержание каучука за счет дешевого продукта) и придает резинам стойкость к набуханию в воде. Существенным недостатком нефтяных битумов является то, что их выпускают в виде крупных брикетов, которые необходимо перед смешением дробить. Разработаны выпускные формы нефтяных битумов в виде гранул, опудренных для предотвращения слипания техническим углеродом или каолином.

Наиболее широкое применение в резиновой промышленности находят различные нефтяные масла. Это жидкие продукты с различной вязкостью, отличающиеся по составу содержащихся в них углеводородов. Определение группового состава углеводородов производят различными методами (хроматография, селективное осаждение, по физическим свойствам — вязкости, плотности и коэффициенту преломления, и др.). Широко применяется характеристика масел по анилиновой точке, которая определяется по температуре начала расслоения смеси равных объемов анилина и масла после их полной взаимной растворимости при повышенной температуре. Чем больше содержание в масле ароматических соединений, тем ниже будет температура расслоения и анилиновая точка (анилиновая точка для масел, в которых преобладают ароматические углеводороды, равна 35—50 °С, а для масел с преобладанием парафиновых углеводородов — выше 85 °С). Нефтяные масла, различающиеся по групповому составу, отличаются и по своему действию в резинах.

Ароматические углеводороды ($\delta_р \approx 8{,}0$), как правило, хорошо совмещаются с ненасыщенными неполярными каучуками (СКИ, СКБ, БСК), умеренно понижают вязкость резиновых смесей, увеличивают их клейкость, незначительно изменяют прочностные свойства вулканизатов даже при большом (до 30 масс. ч.) содержании. Однако эти масла уменьшают эластические свойства резин, особенно при низких температурах, повышают теплообразование при многократных деформациях, а также изменяют окраску, поэтому их нельзя применять в цветных резинах. Ароматические масла широко используются при производстве маслонаполненных каучуков и как разбавители резиновых смесей.

Масла с преобладанием парафиновых углеводородов ($\delta_р \approx 7{,}5$) имеют ограниченный предел совместимости с каучуками общего назначения, при введении в больших количествах (20 масс. ч.) понижают прочностные свойства резин. Они способствуют снижению вязкости и уменьшению клейкости резиновых смесей. Введе-

ние таких масел способствует улучшению эластических свойств резин особенно при пониженных температурах и снижению теплообразования при динамических нагрузках. Эти масла, как правило, не вызывают изменения окраски цветных резин.

Масла с преобладанием нафтеновых углеводородов по своему действию в резинах занимают промежуточное положение между парафиновыми и ароматическими маслами. Свойства углеводородных масел, широко применяемых в качестве мягчителей, приведены в табл. III.19.

Таблица III.19. **Свойства углеводородных масел**

Показатели	Вазелиновое масло	Масло АК-15 (автол 18)	Стобил-ойл 18	Стобил-пласт 62	Масло ПН-6ш	Масло — мягчитель для резиновой промышленности
Плотность, кг/м³	875—890	—	890—900	860—870	960—980	—
Вязкость при 100 °С, мм²/с	2,0	Больше 15	11	5	35—40	6—8 (при 50 °С)
Температура застывания, °С	Ниже—20	—5	—15	—15	Ниже —36	Ниже —60
Температура вспышки, °С	120	215	218	198	Выше 230	Выше 120
Потери массы при 180 °С, %, в течение						
10 мин	2—3	—	—	—	0,14—0,2	—
5 ч	40,0	—	3,5	4,8	—	—
Анилиновая точка, °С	72—85	98	104	96	55—67	—
Содержание, %						
парафино-нафтеновых углеводородов	67—73	36	75	82	10—12	—
ароматических углеводородов						
легких	7—19	31	14	10	18—20	—
средних	8—10	17	8	7	55—65	—
тяжелых	2—10	11	1	—	—	—
смол	1—2	5	2	0,5	4	—

Парафины и церезины — предельные высокомолекулярные углеводороды нефти, выкристаллизовывающиеся при охлаждении парафинистых дистиллятов. Это легкоплавкие кристаллические продукты (температура плавлення парафинов выше 50 °С, церезинов — выше 57 °С) светлой окраски. Они очень ограниченно (до 2—3%) совмещаются с каучуками общего назначения. Используются в резинах в качестве физических антиозонантов, а также для уменьшения прилипания резиновых смесей к металлическим поверхностям оборудования. При повышенном содержании существенно снижают клейкость резиновых смесей и физико-механические свойства резин. При очистке масел от высокомолеку-

лярных предельных углеводородов получают петролатум — смесь парафина, церезина и масел (до 50%), который широко применяется в резиновых смесях вместо парафина и церезина (до 3 масс. ч.).

К продуктам переработки нефти относятся также хлорпарафины — продукты хлорирования парафиновых углеводородов с различным содержанием хлора.

Хлорпарафины с содержанием хлора около 25% (жидкий ХП-333) хорошо совмещаются с бутадиен-нитрильными и хлоропреновыми каучуками, уменьшают вязкость резиновых смесей, а также повышают морозостойкость и эластичность резин на их основе.

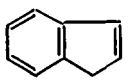
Хлорпарафины с содержанием хлора не менее 70% (твердый ХП-1100) применяются в резинах на основе каучуков общего назначения, бутадиен-нитрильных и хлоропреновых каучуков для повышения их негорючести.

Продукты переработки каменного угля. Каменноугольные смолы представляют собой смесь твердых и жидких углеводородов, в которых диспергировано значительное количество свободного углерода (12—30%); получаются как побочный продукт коксования углей.

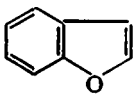
Эти смолы при введении в резиновые смеси растворяют серу, задерживая таким образом ее выцветание. Они обычно содержат некоторое количество замещенных фенолов, благодаря чему смеси достаточно стойки против старения. Смолы окрашивают резины в темно-бурый цвет, и потому пригодны только для темных резии.

Из-за переменного состава, плохих технологических свойств (неудобство дозирования), а также возможного присутствия канцерогенных примесей эти смолы редко применяются в резиновой промышленности.

Наиболее широкое распространение из продуктов переработки каменного угля получили инден-кумароновые смолы — продукты полимеризации непредельных соединений ксилольной фракции (температура кипения 160—180 °С) — кумарона, индена, стирола и их гомологов.



инден



кумарон

В зависимости от степени и условий полимеризации получаются продукты различной окраски с температурой плавления от 60 до 140 °С. В резиновой промышленности применяются смолы с температурой размягчения 90, 80, 70 °С (соответственно типы Г, Д, Е). Введение инден-кумароновых смол существенно повышает клейкость резиновых смесей, их адгезию к металлам и тканям. С понижением температуры размягчения смол уменьшается вязкость

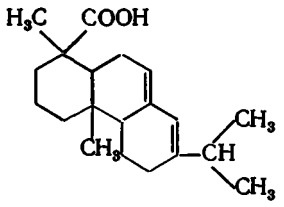
резиновых смесей при одинаковом содержании смолы и ухудшаются физико-механические свойства вулканизатов. Смолы, особенно низкомолекулярные, являются непредельными продуктами, присоединяют серу и несколько замедляют процесс вулканизации. При содержании до 5 масс. ч. являются разбавителями резиновых смесей на основе каучуков общего назначения.

Аналогичны по действию инден-кумароновым смолам жидкие стирольно-инденовые смолы — побочные продукты при переработке кубовых остатков сырого бензола (смола ТФД), а также твердые нефтеполимерные смолы — продукты полимеризации стирола, индена, кумарона и их гомологов, содержащихся в углеводородных фракциях пиролиза нефтяного сырья. Эти продукты наряду с инден-кумароновыми смолами используются для повышения клейкости резиновых смесей.

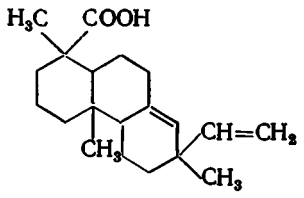
Продукты растительного происхождения. Из продуктов растительного происхождения в резиновой промышленности применяются канифоль, сосновая смола, а также некоторые растительные масла и продукты их переработки.

Канифоль — прозрачная хрупкая стеклообразная масса, с температурой размягчения 60—70 °С, получаемая в остатке после отгонки легколетучих продуктов из живицы (сосновой смолы).

По химическому составу канифоль представляет собой смесь изомерных смоляных кислот, имеющих общую формулу $C_{20}H_{30}O_2$, и небольшого количества (6—8% от массы) нейтральных продуктов. В состав канифоли входят абиетиновая, декстропимаровая и другие кислоты, отличающиеся положением двойных связей в структуре:



абиетиновая кислота



декстропимаровая кислота

При введении в резиновые смеси до 5 масс. ч. канифоли уменьшается их вязкость, существенно повышается клейкость и вследствие ее кислого характера замедляется подвулканизация. В присутствии канифоли улучшается диспергирование порошкообразных ингредиентов и сохраняются высокие эластические и динамические свойства резин.

Благодаря наличию сопряженных двойных связей канифоль легко окисляется и способствует окислению каучука и резины. Для устранения этого недостатка канифоль подвергают гидрированию или диспропорционированию, в результате чего образуются ароматические и полностью насыщенные соединения.

Модифицированная—гидрированная или диспропорционированная канифоль не ускоряет старения каучука и резины и широко применяется в качестве эмульгатора при производстве СК эмульсионной полимеризации.

Сосновая смола — получается в виде остатка при сухой перегонке сосновой древесины; все примеси, кипящие ниже 150 °С, должны быть отогнаны. Смола представляет собой вязкую темную жидкость, в состав которой входят жирные и смоляные кислоты, нейтральные высокомолекулярные вещества (пек) и др.

Введение сосновой смолы в резиновые смеси существенно понижает их вязкость и повышает клейкость. Благодаря высокому содержанию кислых продуктов она замедляет подвулканизацию и задерживает вулканизацию.

Ввиду неоднородного переменного состава применение сосновой смолы в резиновых смесях уменьшается. Однако она широко применяется при получении регенерата.

Жидкие непредельные растительные масла (льняное, сурепное и др.), применяемые в эбонитовых смесях для снижения усадки эбонита при вулканизации, находят применение в виде фактисов.

Фактисы — продукты взаимодействия растительных непредельных масел с серой или хлористой серой. В состав серных фактисов входит до 25% серы, а хлорсерных—до 15% хлористой серы. При взаимодействии серы или хлористой серы с непредельными маслами происходит их структурирование с образованием мягких эластичных продуктов темной (в случае взаимодействия с серой) или светлой (в случае взаимодействия с хлористой серой) окраски. При введении фактисов в резиновые смеси увеличивается их каркасность и уменьшается усадка, что приводит к улучшению процессов переработки. Применение фактисов позволяет получать резины с очень низкой твердостью (до 30 ед. по ТМ-2) и малой плотностью. По характеру действия фактисы следует рассматривать не как пластификаторы, а как эластичные наполнители.

Жирные кислоты. Жирные кислоты получают омылением растительных масел и животных жиров, представляющих собой триглицериды различных жирных кислот — стеариновой, олеиновой и др.

Стеариновая кислота ($C_{17}H_{35}COOH$) — порошок или хлопья белого, серого или светло-коричневого цвета с температурой плавления 69 °С и плотностью 850—990 кг/м^3.

Олеиновая кислота (*цис*-олеиновая, $C_{17}H_{33}COOH$) — бледно-желтая или желто-красная жидкость с температурой плавления 14 °С и плотностью 890—910 кг/м^3.

В резиновых смесях жирные кислоты с углеводородным радикалом C_{13}—C_{21} являются активаторами вулканизации, а также способствуют лучшему диспергированию порошкообразных ингредиентов, что обусловлено дифильным характером их молекул и поверхностно-активными свойствами.

Жирные кислоты, особенно предельные, очень незначительно растворимы в каучуках, склонны к выцветанию на поверхности, их содержание в резиновых смесях составляет 0,5—3 масс. ч. При введении жирных кислот уменьшается вязкость и улучшается обрабатываемость резиновых смесей.

Непредельные жирные кислоты (например, олеиновая) способствуют ускорению старения резин, поэтому их рекомендуется вводить в СК, менее подверженные старению.

Жирные кислоты растительного и животного происхождения заменяются синтетическими продуктами (СЖК), полученными окислением парафинов (фракция C_{17}—C_{20}). Для того чтобы эффект действия СЖК был аналогичен эффекту действия природных кислот, в них не должны содержаться примеси изо- и дикарбоновых кислот, а также примеси фракций C_{10}—C_{13}, которые снижают качество СЖК.

Широкое применение в резиновой промышленности находят соли жирных кислот. Водорастворимые соли (Na, K, аммония, триэтаноламина) используются в производстве изделий из латексов в качестве эмульгаторов и диспергаторов ингредиентов, а также для образования пены при производстве латексной губки.

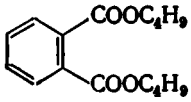
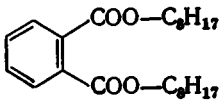
Нерастворимые в воде соли (например, стеараты кальция, цинка и других) используются в качестве активаторов вулканизации, а также *антиадгезивов,* препятствующих слипанию формованных заготовок из резиновых смесей в процессе переработки. Растворяясь при повышенных температурах в резиновых смесях, такие соли (особенно стеарат цинка) не уменьшают прочности связи между элементами в многослойных резиновых изделиях.

Синтетические пластификаторы. В резиновых смесях в качестве пластификаторов, понижающих температуру стеклования каучуков и повышающих морозостойкость резин (особенно на основе полярных каучуков), находят применение различные синтетические продукты, в основном сложные эфиры. При введении их в резиновые смеси снижаются вязкость смеси и прочностные свойства вулканизатов. Характеристика наиболее распространенных синтетических пластификаторов, применяемых в резиновой промышленности, приведена в табл. III.20.

Синтетические пластификаторы различаются по совместимости с каучуками, по летучести, по эффекту влияния на температуру стеклования, вязкость и прочностные свойства резиновых смесей и резин. Для изделий, эксплуатирующихся при повышенной температуре, необходимо применять пластификаторы с меньшей летучестью, которая может характеризоваться парциальным давлением паров при 150 °С. Эфиры, полученные на основе алифатических кислот, в большей степени понижают температуру стеклования, чем эфиры на основе ароматических кислот и фосфатов. Фосфаты придают резинам негорючесть.

Все более широкое распространение находят эфиры на основе синтетических жирных кислот (фракции C_5—C_9) и гликолей (на-

Таблица III.20. **Характеристика синтетических пластификаторов**

Название и химическая формула	Торговое наименование	Температура кипения, °С	Плотность, кг/м³	Температура вспышки, °С	Парциальное давление паров при 150 °С, Па	Параметр растворимости, $[(МДж/м^3)^{1/2}]$
Бутилолеат $C_{17}H_{33}COOC_4H_9$	Фригит	190—230 (при 8,67 кПа)	865	180	—	15,3
Дибутилфталат 	ДБФ	340	1040—1050	175	133—160	19,0
Диоктилфталат 	ДОФ	231 (при 0,665 кПа)	990	206	7—21	18,2
Дибутилсебацинат $C_4H_9OOC(CH_2)_8COOC_4H_9$	ДБС	344	930	180	80	18,8
Диоктилсебацинат $C_8H_{17}OOC(CH_2)_8COOC_8H_{17}$	ДОС	248 (при 0,532 кПа)	910	215	$6 \cdot 10^{-4}$	17,6
Трибутилфосфат $(C_4H_9O)_3PO$	—	177 (при 3,59 кПа)	975	193	—	16,8
Трикрезилфосфат $[(CH_3)C_6H_4O]_3PO$	—	265 (при 0,665 кПа)	1165	276	5,32	18,4

пример, диэтиленгликоля $HO(CH_2)_2—O—(CH_2)_2OH$), которые по эффективности не уступают себациатам и имеют меньшую стоимость.

Большой интерес представляют пластификаторы, снижающие вязкость резиновых смесей, но структурирующиеся в процессе вулканизации и поэтому незначительно уменьшающие прочностные свойства и не вымывающиеся из резин. К таким пластификаторам можно отнести жидкие каучуки, полидиены, олигоэфиракрилаты.

Полидиены — продукты полимеризации высших непредельных углеводородов (например, пиперилена) с олефинами (например, бутиленом), которые существенно улучшают технологические свойства резиновых смесей.

Олигоэфиракрилаты (ОЭА) — олигомерные сложные и простые эфиры с коицевыми или регулярно чередующимися акриловыми группами (например, полученные при конденсации фталевого ангидрида, бутиленгликоля и метакриловой кислоты) с молекулярной массой от 300 до 1500. Будучи полярными, олигоэфиракрилаты хорошо совмещаются с полярными каучуками (бутадиеннитрильнымн, хлоропреновым), снижают вязкость резиновых смесей и улучшают их технологические свойства. В процессе вулканизации возможна полимеризация ОЭА, которая может приводить к модификации свойств резин (повышение твердости, напряжений при удлинении, сопротивлеиия раздиру).

ВЫБОР ПЛАСТИФИКАТОРОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КАУЧУКОВ

Выбор типа и содержания пластификаторов в резиновых смесях определяется в каждом отдельном случае в зависимости от назначения резины, природы каучука и его вязкости, степени наполнения резиновой смеси и характера наполнителей.

Следует учитывать, что при введении больших количеств пластификаторов ухудшаются механические свойства резин, особенно при повышении температуры. Для обеспечения разнообразных требований, предъявляемых к резиновым смесям и вулканизатам, а также для снижения их стоимости широко примеияются композиции пластификаторов.

При введении пластификаторов в кристаллизующиеся каучуки (НК, СКИ, хлоропреновый) существенно уменьшается их кристаллизуемость, что сказывается на прочностных свойствах резин. Поэтому обычно для облегчения смешения и формования резиновых смесей и придания нм специальных свойств (повышения или понижения клейкости и др.) в них вводят небольшие количества пластификаторов (до 10% от массы каучука).

В резинах на основе иеполярных каучуков используются, как правило, пластификаторы нефтяного происхождения, а в резинах на осиове полярных каучуков (хлоропреновых, БНК и др.) — синтетические пластификаторы на основе сложных эфиров, которые повышают морозостойкость резин и улучшают технологические

свойства резиновых смесей. Содержание пластификаторов в высоковязких каучуках может быть до 50 и более масс. ч.

При выборе пластификаторов для каучуков с малой непредельностью (БК, СКЭПТ) следует учитывать, что ненасыщенные соединения сильно замедляют, а в некоторых случаях полностью подавляют вулканизацию этих каучуков. Из продуктов переработки нефти наиболее широкое применение в смесях на основе этих каучуков находят вазелиновое масло, стобилойл 18, а также парафин. Для повышения морозостойкости и повышения эластичности можно применять диоктилсебацинат.

При выборе пластификаторов для СКЭП необходимо учитывать возможное влияние пластификатора на скорость перекисной вулканизации. В резиновых смесях на основе этого каучука применяют специально синтезируемые пластификаторы — алкилбензолы и полиэтиленгликоль с молекулярной массой около 4000.

В резиновых смесях на основе термостойких каучуков (акрилатных, силоксановых, фторкаучуков) пластификаторы обычно не применяются, так как снижают теплостойкость. Для улучшения технологических свойств таких полимеров можно пользоваться низкомолекулярными (жидкими) каучуками.

Литература

Каргин В. А., Слонимский Г. П. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. 2-е. М., «Химия», 1967, 232 с.

Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Изд. 2-е, М., «Химия», 1968. 536 с.

Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е. М., «Химия», 1975. 512 с.

Литвинова Т. В. Пластификаторы резиновых смесей. Темат. обзор. Сер. «Производство шин, РТИ и АТИ». М. ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 87 с.

Литвинова Т. В. и др. Последние достижения в области создания новых пластификаторов для резиновых смесей. Темат. обзор. Сер. «Производство шин, РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 48 с.

Никитин Ю. И., Копылов Е. П., Гаева Р. Л. Виды, свойства и применение фактисов. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 47 с.

Глава 14

НАПОЛНИТЕЛИ

Одним из эффективных способов модификации свойств полимерных материалов является их *наполнение* — введение твердых, жидких или газообразных веществ — наполнителей, которые равномерно распределяясь в объеме получающейся композиции, образуют четко выраженную границу раздела с полимерной средой.

Наибольшее практическое применение получили твердые тонкодисперсные порошкообразные наполнители органического или неорганического происхождения.

Введение наполнителей способствует улучшению физико-механических и технологических свойств полимеров, а также увеличению объема материала (разбавление полимера), т. е. снижению его стоимости. Кроме того, наполнители применяют для изменения окраски полимера.

Действие наполнителя определяется множеством факторов — формой и размером частиц, особенностями взаимодействия с полимером, особенностями взаимодействия между частицами наполнителя в среде полимера, количеством наполнителя и другими.

Если рассматривать наполненный полимер как коллоидную систему, в которой полимер является дисперсионной средой, а наполнитель дисперсной фазой, то при отсутствии специфического взаимодействия между полимером и наполнителем при шарообразной форме его частиц, в соответствии с известным уравнением Эйнштейна, выведенным из гидродинамических соображений, с увеличением содержания наполнителя должна увеличиваться вязкость η (или повышаться модуль сдвига G) такой системы:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha C); \qquad G = G_0 (1 + \alpha C)$$

где C — объемная концентрация наполнителя; η_0 — вязкость дисперсионной среды; α — коэффициент, зависящий от формы частиц наполнителя; G_0 — модуль сдвига для ненаполненного полимера.

Для концентрированных дисперсных систем, содержащих частицы шарообразной формы, взаимодействующие со средой и между собой, достаточно обоснованно уравнение Гута и Голда:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2{,}5C + 14{,}1C^2)$$
$$G = G_0 (1 + 2{,}5C + 14{,}1C^2)$$

Для систем с частицами нешарообразной формы применимо уравнение

$$\eta = \eta_0 (1 + 0{,}67fC + 1{,}62f^2C^2)$$

где f — отношение продольного размера частицы наполнителя к поперечному.

При введении наполнителей в полимер между полимером и наполнителем возможно адсорбционное, а в некоторых случаях и химическое взаимодействие на границе двух фаз. Это взаимодействие тем сильнее, чем больше поверхность контакта полимера с наполнителем, т. е. чем меньше размер частиц наполнителя и, соответственно, больше его поверхность. Адсорбционное и химическое взаимодействие на границе раздела фаз существенно зависят от природы полимера и наполнителя, от свойств поверхности наполнителя, наличия на ней низкомолекулярных веществ, а также от условий смешения полимера с наполнителем.

Введение наполнителей приводит к изменению практически всех свойств полимерных материалов. Но наиболее важной особенностью влияния наполнителей на эластомеры является их усиление.

УСИЛЕНИЕ КАУЧУКОВ

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

Наполнители, улучшающие механические свойства резин, называются активными, или усиливающими. Наполнители, не изменяющие свойств резин называются инертными (иногда их называют также разбавителями).

Это деление на активные и инертные наполнители очень условно, так как величина усиливающего эффекта зависит от природы эластомера и характера его взаимодействия с наполнителем.

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

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

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

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

По увеличению прочности при введении активных наполнителей каучуки различаются между собой. Наибольшее увеличение прочности (в 10—12 раз) достигается в резинах на основе некристаллизующихся каучуков. Прочность вулканизатов на основе кристаллизующихся каучуков может не увеличиваться при введении наполнителей или возрастать незначительно (в 1,1—1,6 раз) по сравнению с ненаполненными. Однако при введении усиливающих наполнителей в такие каучуки существенно увеличивается сопротивление истиранию и напряжения при удлинениях вулканизатов. Для достижения максимального эффекта усиления в кристаллизующиеся каучуки следует вводить меньше наполнителя, чем в некристаллизующиеся.

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

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

В представлениях, развитых Б. А. Догадкиным, большое значение придается непрерывной структуре наполнителя, образую-

щейся в каучуке. В смесях каучука с техническим углеродом могут существовать структуры двух типов:

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

В образовании сетки могут принимать участие все частицы активного наполнителя или часть их. По мере наполнения смесей увеличивается количество структур второго типа.

При высокой степени наполнения не все частицы наполнителя образуют цепочки; некоторые из них остаются в виде отдельных частиц или агломератов. Такие вкрапления снижают механическую прочность вулканизатов. Этим главным образом и объясняется уменьшение прочности при растяжении и сопротивления раздиру вулканизатов при наполнении их выше оптимума. Чем выше дисперсность наполнителя, тем больше его частиц содержится в единице объема, и поэтому образование непрерывной фазы наполнителя возможно при его меньшем количестве.

Многие объяснения эффекта усиления основаны на предположении о том, что вокруг частиц наполнителя образуются слои эластомера, свойства которых отличаются от свойств основной среды.

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

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

В каучуке, смешанном с активными наполнителями, значительная часть молекул адсорбирована на поверхности частиц наполнителя, причем сила связи макромолекул с частицей наполнителя больше, чем сила взаимодействия макромолекул между собой, и меньше, чем их прочность. Благодаря такой промежуточной величине сил связи перенапряжения, возникающие в сетке при деформации, не могут быть больше адсорбционных сил. Как только перенапряжение на каком-либо участке эластомера станет равным

силе адсорбции, начинается десорбция напряженных макромолекул, вследствие чего при дальнейшей деформации напряжение, приходящееся на нагруженную макромолекулу, не возрастает. Слабо же напряженные и ненапряженные цепи сорбируются частицами наполнителя и принимают на себя долю напряжения.

Таким образом, при деформации наполненного каучука общее напряжение значительно равномернее распределяется между элементами пространственной сетки эластомера, что приводит к увеличению напряжений при удлинении и прочности при растяжении. Разрыв наступает тогда, когда вследствие десорбции возможность выравнивания напряжений исчерпывается.

Кристаллиты каучука играют такую же роль, как частицы наполнителя, но в этом случае вместо поверхностной сорбции происходит преобразование цепей макромолекул каучука в кристаллиты. Повышение прочности объясняется самоусилением каучука. Кристаллиты каучука равномерно диспергированы в резине и весьма тесно связаны с аморфной фазой. Слабое влияние активных наполнителей на прочность резин из кристаллизующихся каучуков и обусловлено тем, что к моменту разрыва, благодаря такому самоусилению, резина содержит близкое к оптимальному наполнению количество кристаллитов. Поэтому дополнительное введение активных наполнителей существенно не влияет на увеличение прочности резин, однако приводит к увеличению напряжений при удлинениях резины, сопротивления раздиру и истиранию.

В некоторых теориях усиления большое значение придается образованию химических связей между частицами наполнителя и каучуком, однако эти представления не объясняют сущности явления, хотя и вносят некоторое дополнение в понимание усиления и комплекса причин, вызывающих его.

Многообразие подходов к объяснению эффекта усиления свидетельствует о большой сложности рассматриваемого явления. Вклад факторов, вызывающих усиление каучука различными наполнителями, зависит от природы эластомера и наполнителя и от условий деформации резины.

Наиболее распространенным усиливающим наполнителем является технический углерод.

ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД (УГЛЕРОДНАЯ САЖА)

Технический углерод является основным усиливающим наполнителем резиновых смесей; при введении его в смеси увеличивается прочность резин, сопротивление истиранию и раздиру. В особенности велика роль технического углерода и других усилителей для вулканизатов на основе синтетических некристаллизующихся каучуков, которые без подобной модификации механических свойств не могли бы получить такого широкого применения.

Как основной усилитель каучука технический углерод (сажу) начали применять с 1918 г., главным образом в протекторных ре-

зинах для шин. С переходом резиновой промышленности на синтетические каучуки потребление технического углерода значительно увеличилось. В настоящее время 90% производимого технического углерода потребляется резиновой промышленностью.

Технический углерод представляет собой тонкодисперсное порошкообразное вещество, состоящее из углерода, полученное сжиганием или термическим разложением газообразных или жидких углеводородов.

В связи с необходимостью получения резин с разнообразными физико-механическими свойствами потребовалось создание различных видов технического углерода. Выпускается большое число различных марок технического углерода, различающихся способом производства, видом используемого сырья, физико-химическими характеристиками и элементным составом, а также размером частиц, который характеризуется удельной поверхностью — общей поверхностью всех частиц, находящихся в единице массы.

При диффузионном способе технический углерод получают при неполном сгорании природного газа или его смеси с маслом (например, антраценовым) в горелочных камерах, снабженных щелевыми горелками. Полученный из диффузионного пламени технический углерод осаждается на металлических швеллерах (каналах).

При печном способе технический углерод получают при неполном сгорании и термическом разложении распыленных жидких ароматических углеводородов (масел) или их смеси с природным газом в специальных реакторах (печах). Полученный технический углерод выносится из реактора в виде аэрозоля продуктами горения и охлаждается водой.

При термическом способе технический углерод получают термическим разложением природного газа или ацетилена в специальных реакторах без доступа воздуха.

При каждом способе производства в зависимости от вида применяемого сырья и условий технологического процесса можно получать технический углерод различных марок, отличающихся удельной поверхностью и некоторыми другими свойствами.

В соответствии с классификацией, принятой в СССР название марки технического углерода формируется следующим образом. Первая буква обозначает способ его производства (Д — диффузионный, П — печной, Т — термический), следующие одна или две буквы — вид использованного сырья (М — жидкое сырье — масло, Г — газообразное сырье — газ, МГ — смесь двух видов сырья), цифры в наименовании соответствуют его удельной поверхности. Например, марка ПГМ-30 означает, что технический углерод получен печным способом из смеси газообразных и жидких углеводородов и имеет удельную поверхность 30 м^2/г. Возможны дополнительные обозначения марки, уточняющие некоторые характеристики технического углерода.

Строение технического углерода. С помощью рентгеновского анализа было установлено, что структурными элементами частиц

технического углерода являются плоские решетки, состоящие из шестичленных углеродных циклов (аналогичных бензольным по расположению углеродных атомов), в которых атомы углерода связаны силами главных валентностей (рис. III.14, *а*). Примерно 3—7 таких параллельных плоских решеток, расположенных не точно одна над другой, как в графите, а смещенных друг относительно друга, образуют элементарный кристаллит (рис. III.14, *б*). Силы, связывающие углеродные атомы двух параллельных плоских решеток, слабее чем силы между атомами, образующими такую решетку.

Расстояние между ближайшими углеродными атомами в решетке 1,41 Å, а между углеродными атомами в узлах двух параллельных решеток 3,6—3,7 Å.

В состав элементарного кристаллита входит от 100 до 200 атомов углерода. Беспорядочно, но компактно расположенные элементарные кристаллиты образуют первичную частицу технического углерода (рис. III.14, *в*). Число кристаллитов в частице определяет ее размер. Так, частицы технического углерода марки ДГ-100 содержат 5—10 тыс. кристаллитов, а частицы технического углерода ТГ-10 — несколько миллионов кристаллитов.

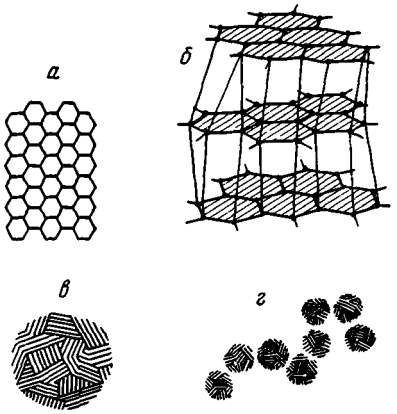


Рис. III.14. Структура частиц технического углерода:
а — плоская углеродная решетка кристаллита; *б* — расположение углеродных решеток в кристаллите; *в* — первичная частица; *г* — первичная структура.

Современные методы исследования позволили с достаточной достоверностью установить, что частицы технического углерода имеют сферическую или близкую к сферической форме.

При образовании технического углерода в процессе роста частиц происходят их столкновения в реакционной среде, в результате чего они могут срастаться, образуя прочные агрегаты, называемые первичными (рис. III.14, *г*). Наличие первичных агрегатов, их размер и форма обусловливают свойство технического углерода, называемое *структурностью*.

Углеродные атомы в узлах внешней углеродной решетки (краевые атомы), вследствие неполной их насыщаемости, содержат присоединенные к ним углеводородные цепи. Они являются центрами окислительных процессов, приводящих к образованию на поверхности частиц различных химических групп, в том числе таких активных групп, как гидроксильные, карбоксильные, карбонильные и др.

Кроме углерода, в техническом углероде содержатся (табл. III.21) водород и сера, которые переходят в него из сырья и рас-

пределяются по всему объему частицы; кислород, который попадает в технический углерод при его окислении и концентрируется преимущественно в поверхностном слое частицы, а также минеральные вещества, которые могут попасть в технический углерод при его охлаждении водой в процессе производства. Наличие на поверхности частиц кислородсодержащих функциональных групп определяет кислую реакцию водной суспензии технического углерода, а минеральных веществ — слабо щелочную.

Таблица III.21. **Элементный состав технического углерода некоторых марок**

Марка технического углерода	Содержание, %				
	углерод	водород	кислород	сера	минеральный остаток
ДГ-100	94,8	0,9	4,2	<0,1	<0,1
ПМ-75	97,3	0,5	1,2	0,8	0,2
ПМ-50	98,6	0,4	0,4	0,4	0,2
ПГМ-33	98,9	0,4	0,6	<0,1	<0,1
ПМ-30	98,4	0,7	0,3	0,4	0,2
ПМ-15	99,0	0,5	0,1	0,3	0,1
ТГ-10	99,3	0,5	0,1	<0,1	<0,1

Характеристики технического углерода. Основными характеристиками технического углерода являются дисперсность, структурность, плотность.

Дисперсность. Степень дисперсности оценивается по среднему диаметру частиц (в Å или нм), удельной поверхности, а также по удельному числу частиц, которое характеризуется числом частиц, содержащихся в единице массы или объема.

Размер частиц обычно определяют методом электронной микроскопии. Поскольку частицы технического углерода различаются по размеру, то обычно рассчитывают среднеарифметический диаметр частиц.

Удельную поверхность технического углерода можно определить по данным электронно-микроскопического анализа. При этом принимается, что форма частиц сферическая, а поверхность — идеально гладкая. При расчете получают *геометрическую удельную* поверхность $S_г$:

$$S_г = \frac{6}{\rho D_n}$$

где ρ — плотность технического углерода; D_n — среднеповерхностный диаметр

$$\left(D_n = \frac{\Sigma n_i D_i^3}{\Sigma n_i D_i^2}\right)$$

Удельную поверхность можно определить также по величине адсорбции низкомолекулярных веществ на поверхности технического углерода. Наиболее широко пользуются методом адсорбции азота при температуре его кипения (метод БЭТ), а также адсорбции фенола и иода из растворов.

Для адсорбции низкомолекулярных веществ доступна вся поверхность частицы с учетом ее неровностей и участков срастания частиц в первичных агрегатах. Удельная поверхность, рассчитанная по адсорбции низкомолекулярных веществ, называется *адсорбционной* S_a.

Значения удельной адсорбционной поверхности, полученные по адсорбции различных веществ, несколько различаются между собой, так как мелкие поры на поверхности могут быть недоступны молекулам более крупного размера.

Отношение адсорбционной удельной поверхности к геометрической показывает степень шероховатости поверхности частиц. Так как размеры макромолекул каучука обычно значительно больше, чем размеры углублений на поверхности частиц, в углублениях могут адсорбироваться компоненты вулканизующей группы, что влияет на вулканизацию.

Структурность технического углерода определяется степенью развитости первичных агрегатов. Степень развития цепочечной структуры зависит от способа получения технического углерода и от используемого сырья. Особенно благоприятен для образования первичных агрегатов печной способ производства. Возникающие между частицами химические связи углерод — углерод обусловливают высокую прочность первичных агрегатов. Количество элементарных первичных частиц в таких агрегатах колеблется от 2—3 для низкоструктурных марок технического углерода, до 200—600 для высокоструктурных.

Первичные агрегаты, соприкасаясь, образуют менее прочные вторичные структуры. Прочность вторичной структуры колеблется в зависимости от прочности связей — от слабых вандерваальсовых до сравнительно прочных водородных. Она, как правило, тем больше, чем меньше размер частиц, чем больше шероховатость и содержание кислородных групп на их поверхности.

Вторичная структура, даже наиболее прочная, при введении технического углерода в резиновую смесь разрушается, но может образовываться вновь при смешении, хранении, вулканизации, а также при отдыхе вулканизованной резины.

Прямым методом определения структурности технического углерода является электронная микроскопия; косвенным методом определения структурности является метод масляного числа.

Масляным числом, или абсорбцией масла, называется количество (в мл) нелетучей жидкости (например, льняного масла или дибутилфталата), химически не взаимодействующей с техническим углеродом, поглощаемое 1 г технического углерода при растирании (до образования «лепешки»).

Теоретически количество абсорбированного масла должно соответствовать объему промежутков между частицами порошка при предельно плотной их упаковке и полном удалении воздуха. Чем больше развита первичная структура технического углерода, тем в меньшей степени возможна плотная упаковка частиц при смачивании их маслом.

Помимо заполнения промежутков между агрегатами, часть масла адсорбируется их поверхностью. Эта часть масляного числа пропорциональна адсорбционной удельной поверхности технического углерода. Таким образом, масляное число является комплексным показателем: оно увеличивается с ростом удельной поверхности и с повышением уровня структурности. Марки технического углерода, характеризуемые повышенным уровнем структурности, обозначаются буквой В, стоящей после числа, указывающего удельную поверхность. Низкоструктурные обозначаются буквой Н.

Плотность. Плотность частиц технического углерода можно определить пикнометрическим способом.

Молекулы жидкостей, которые используют для определения плотности (спирт, ацетон и др.), слишком велики и не могут проникнуть в мелкие промежутки между частицами и углублениями на поверхности частиц технического углерода. Плотность, определяемая таким методом, находится в пределах 1800—1900 кг/м^3. При определении плотности в жидком гелии, молекулы которого проникают всюду, она составляет 1900—2000 кг/м^3. Плотность, рассчитанная по константам кристаллической решетки, колеблется в пределах от 2130 до 2160 кг/м^3.

Плотность технического углерода как материала, состоящего из отдельных частиц или агрегатов, промежутки между которыми заполнены воздухом, характеризуется насыпной плотностью. Насыпная плотность технического углерода составляет 50—300 кг/м^3, причем чем больше его структурность, тем меньше насыпная плотность.

При такой малой насыпной плотности транспортирование и переработка технического углерода очень затруднительны.

Для удаления из технического углерода посторонних примесей, а также для увеличения его насыпной плотности и улучшения технологических свойств он подвергается специальной обработке.

Подготовка технического углерода. Подготовка технического углерода заключается в удалении из него посторонних примесей и уплотнений.

Технический углерод, полученный любым способом, может содержать посторонние включения: грит (спекшиеся частицы углерода) и окалину (от металлических частей аппаратуры). Эти примеси значительно ухудшают механические свойства резин, особенно динамическую прочность.

Для удаления окалины технический углерод пропускают через магнитные сепараторы, а для уменьшения размеров частиц грита пропускают через микроизмельчители, в которых крупные частицы

дробятся до размеров менее 0,05 мкм. В некоторых случаях посторонние включения удаляются путем отвеивания.

Наиболее распространенным способом уплотнения технического углерода, значительно улучшающим его технологические свойства, является гранулирование.

При гранулировании, которое проводят мокрым или сухим способами, происходит агломерация порошкообразного технического углерода в мелкие сферические частицы — гранулы. Для обеспечения хороших технологических свойств технического углерода необходимо, чтобы гранулы имели узкий фракционный состав по размеру. Поэтому после окончания процесса гранулирования гранулы обычно просевают через сита для отбора фракции требуемого размера (обычно 0,5—1,5 мм). Более крупные и более мелкие гранулы поступают на дробление и снова возвращаются на агломерацию.

Гранулы должны иметь определенную прочность, различную для разных марок технического углерода. С увеличением размеров первичных частиц и с увеличением структурности гранулирование технического углерода затрудняется, а получающиеся гранулы имеют меньшую прочность.

Гранулирование технического углерода обеспечивает повышение его насыпной плотности от 50—300 до 350—450 кг/м^3, уменьшает пыление, облегчая транспортировку и дозирование, и уменьшает время смешения с каучуком.

Характеристика технического углерода основных марок, применяемых в резиновой промышленности, приведена в табл. III.22.

В техническом углероде допускается содержание золы не более 0,1—0,45%, влаги не более 0,5—2,5% для различных марок.

Таблица III.22. **Характеристика технического углерода основных марок**

Марка технического углерода	Среднеарифметический диаметр частицы, нм	Удельная поверхность, м^2/г		Масляное число, мл/100 г	Насыпная плотность, кг/м^3	Плотность, кг/м^3	pH водной суспензии
		геометрическая	адсорбционная				
ДГ-100В	30—33	93—103	130—160	75—85	330	1800	3,5—4,5
ПМ-10В	29—32	95—105	<115	97—105	330	—	7—9
ПМ-90	29—32	85—92	95—105	115—125	320	—	6—8
ПМ-75	38—42	75—82	<85	95—105	330	1860	7—9
ПМ-75Н	36—40	75—85	75—85	70—80	—	—	7—9
ПМ-50	50—65	45—60	40—55	96—110	330	1870	7—9
ПМ-30В	88—100	20—26	18—25	100—120	300	1820	8—9
ПГМ-33	85—100	32—38	32—38	60—80	400	1880	7—9
ПМ-15	155—210	12—18	10—20	85—105	300	1820	8—9
ТГ-10	250—300	12—16	12—15	25—35	300	1900	7—8
АТГ-70*	35—40	75—85	60—70	130—150	—	—	7—8

* АТГ-70 — технический углерод, полученный автотермическим способом из ацетилена.

Технический углерод, полученный диффузионным способом, характеризуется высокой дисперсностью, низкой структурностью, повышенной степенью шероховатости и окисленности частиц.

Технический углерод, полученный термическим способом из природного газа, характеризуется крупным размером частиц и низкой структурностью, а полученный из ацетилена (марка АТГ-70) очень высокой структурностью и дисперсностью.

Наиболее прогрессивный печной способ производства позволяет получать технический углерод с различным размером частиц и разной структурностью. В основном марки технического углерода, полученного печным способом, характеризуются малой окисленностью и значением pH водной суспензии 7÷9.

Разработаны способы окисления поверхности частиц печного технического углерода (азотной кислотой, озоном и др.), позволяющие получать технический углерод, подобный диффузионному (марка ПМО-85Н и ПМО-101Н — печной из жидкого сырья, окисленный низкоструктурный).

Смешение технического углерода с каучуком. Одним из условий усиливающего действия технического углерода является его максимальное диспергирование в резиновой смеси. Улучшение диспергирования оказывает благоприятное действие на эластичность и прочность вулканизатов при растяжении, а также на сопротивление истиранию. Чем он лучше диспергирован, тем больше его поверхность контакта с каучуком и тем сильнее взаимодействие между ними, приводящее к усилению.

Однако диспергировать технический углерод можно практически до определенного предела. Под *предельным диспергированием* понимают распределение технического углерода в смеси в виде частиц или первичных агрегатов при полном разрушении вторичных агрегатов (структур). В промышленных смесях часть технического углерода находится в виде комочков и, следовательно, реальная площадь контакта меньше его удельной поверхности.

Энергия, затрачиваемая при диспергировании технического углерода, расходуется главным образом на преодоление взаимодействия между частицами и первичными агрегатами. Чем меньше размер частиц, тем больше взаимодействие между ними и тем больше расход энергии.

Грануляция технического углерода затрудняет диспергирование высокодисперсных марок технического углерода с низкой структурностью, образующих наиболее прочные гранулы.

В процессе смешения происходит адсорбция эластомера на поверхности технического углерода, причем адсорбированный эластомер не может быть полностью удален с поверхности частиц действием растворителей. Это свидетельствует о хемосорбции полимера на частицах технического углерода. Образованию прочных связей между макромолекулами каучука и частицами наполнителя способствуют процессы механодеструкции, протекающие в процессе смешения и сопровождающиеся возникновением свободных ра-

дикалов, которые могут взаимодействовать с техническим углеродом. В результате при смешении каучука с техническим углеродом образуется нерастворимый гель (саже-каучукового гель) и содержание в этом геле связанного каучука зависит от содержания технического углерода в смеси, от его марки (дисперсности, структурности и свойств поверхности), а также от природы эластомера и условий смешения. Как правило, чем больше усиливающее действие технического углерода, тем больше образуется нерастворимого геля (табл. III.23).

Таблица III.23. **Влияние марки технического углерода на образование саже-каучукового геля и связанного каучука СКМС-30АРК**

Марка технического углерода	Содержание технического углерода, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	Содержание саже-каучукового геля, %	Содержание связанного каучука, %
ДГ-100	50	55,5	33
ПМ-100В	50	51,9	27,6
ПМ-100	50	51,0	26,5
ПМ-75	50	46,8	20
ПМ-75	60	55,4	28,5
ПМ-75	80	68,3	43
ПМ-75	100	77,7	55
ПМ-50	50	41,8	12,7

В процессе смешения технического углерода с каучуком основное время расходуется на его диспергирование в смеси. Различают период введения его в смесь и период диспергирования несмоченных агломератов технического углерода в смеси.

Основным фактором, обусловливающим скорость введения технического углерода в каучук, является степень его уплотнения. Чем больше дисперсность технического углерода, тем медленнее он вводится в смесь. Более структурные марки вводятся легче, чем менее структурные, но той же дисперсности.

Скорости диспергирования различных марок технического углерода существенно различаются. Чем больше степень дисперсности технического углерода, тем труднее он диспергируется. Высокоструктурные марки диспергируются легче, чем низкоструктурные. Скорость диспергирования тем выше, чем больше жесткость смеси.

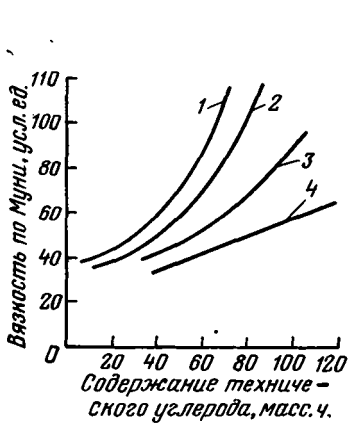
Влияние технического углерода на свойства резиновых смесей. При введении технического углерода в резиновые смеси их вязкость существенно увеличивается за счет гидродинамического эффекта, а также в результате взаимодействия эластомера с техническим углеродом. С увеличением дисперсности и структурности технического углерода вязкость смесей увеличивается. Влияние различных марок технического углерода на вязкость по Муни ре-

зиновых смесей на основе бутадиен-стирольного каучука показано на рис. III.15.

Кроме того, вязкость резиновой смеси зависит от природы эластомера и от особенностей его взаимодействия с техническим углеродом (рис. III.16).

Пластоэластические свойства. Пластичность смеси находится в обратной зависимости от ее вязкости: чем выше вязкость смесей, тем меньше их пластичиость.

С увеличением содержания технического углерода в смеси снижается ее эластическое восстановление и уменьшается усадка при



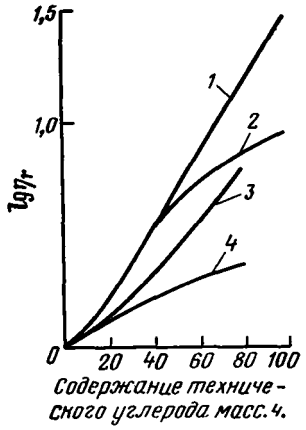


Рис. III.15. Зависимость вязкости по Муни при 100 °С резиновых смесей на основе СКС-30АРК от содержания технического углерода различных марок:
1 — ДГ-100; *2* — ПМ-75; *3* — ПМ-30; *4* — ТГ-10.

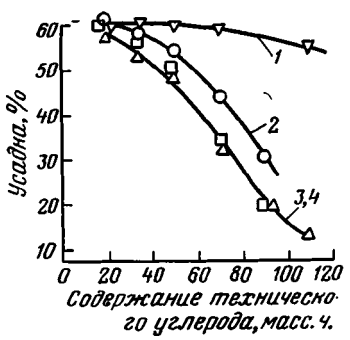
Рис. III.16. Зависимость относительной вязкости $\eta_r = \frac{\eta_{смеси}}{\eta_{каучук}}$ резиновых смесей на основе различных каучуков от содержания в них технического углерода марки ПМ-75:
1 — СКМС-30 АРК; *2* — СКД; *3* — СКЭПТ-40; *4* — бутилкаучук.

шприцевании резиновых смесей (рис. III.17), причем главным фактором, определяющим усадку резиновых смесей при шприцевании является структурность технического углерода. С увеличением структурности, определенной по масляному числу, эластическое восстановление и усадка резиновых смесей уменьшаются. Снижению усадки резиновых смесей способствует образование непрерывной цепочечной структуры наполнителя, что особенно выражено для высокоструктурных марок технического углерода.

Подвулканизация и вулканизация резиновых смесей. Влияние технического углерода на вулканизацию резиновых смесей обуславливается значение pH водной суспензии. В зависимости от pH среды технический углерод может замедлить или ускорить процесс вулканизации эластомеров серой в присутствии различных ускорителей вулканизации. Кислая среда, со-

здаваемая техническим углеродом, полученным диффузионным способом, увеличивает время подвулканизации и время достижения оптимума вулканизации (рис. III.18), особенно в присутствии ускорителей основного характера. Технический углерод, полученный печным способом, имеющий на поверхности минеральные примеси и создающий щелочную среду, вызывают существенную опасность подвулканизации резиновых смесей.

Физико-механические свойства вулканизатов. При введении технического углерода в резиновые смеси существен-



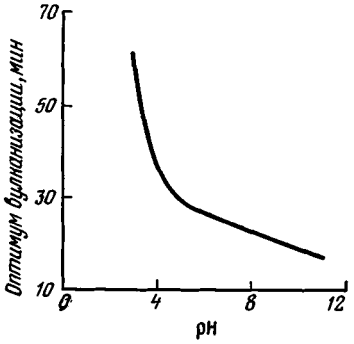


Рис. III.17. Зависимость усадки при шприцевании резиновых смесей на основе СКС-30АРК от содержания технического углерода различных марок:
1 — ТГ-10; *2* — ДГ-100; *3* — ПМ-75; *4* — ПМ-100.

Рис. III.18. Зависимость оптимума вулканизации резиновых смесей на основе НК от pH технического углерода в присутствии меркаптобензтиазола.

но повышаются напряжения при удлинениях и твердость вулканизатов, снижаются относительное удлинение и эластичность, а прочность при растяжении, сопротивление раздиру и истиранию проходят через максимум, определяющий оптимум наполнения (рис. III.19, *а, б, в, г*).

Чем выше дисперсность (чем меньше размер частиц), тем больше повышается напряжение при удлинениях и твердость вулканизатов с увеличением содержания технического углерода в смеси и тем значительнее понижается эластичность и относительное удлинение. Аналогичное влияние оказывает и структурность наполнителя — чем выше структурность, тем больше напряжение при удлинении и твердость, тем меньше эластичность и относительное удлинение.

Технический углерод с наибольшей дисперсностью обеспечивают получение вулканизатов с более высокими прочностными показателями в оптимуме наполнения. Однако после достижения оптимума наполнения более дисперсные марки техиического углерода сильнее снижают прочность при растяжении.

Структурность технического углерода оказывает существенное влияние на износостойкость резин. С повышением структурности износостойкость повышается.

При введении технического углерода в резиновые смеси увеличивается теплообразование при многократных деформациях вулканизатов. Стойкость к разрушению при многократных деформациях зависит от очень большого числа факторов, главным обра-

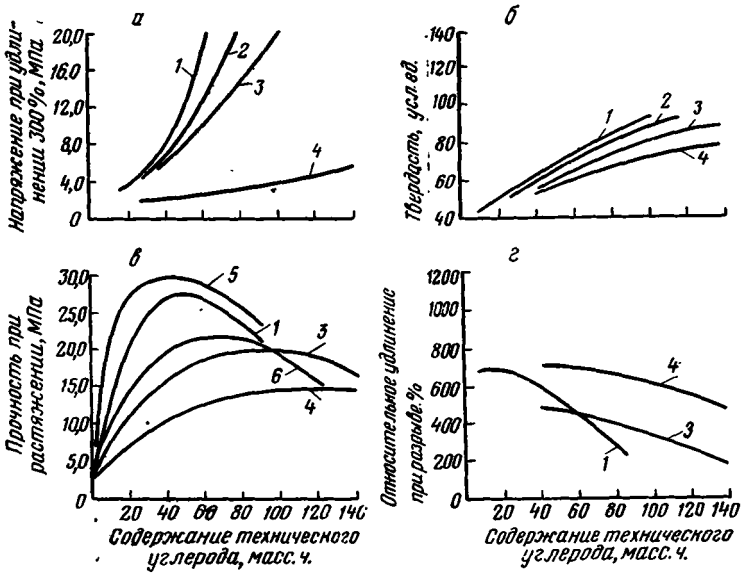


Рис. III.19. Зависимость механических свойств резин на основе СКС-30АРК от содержания технического углерода различных марок:

а — напряжение при удлинении 300%; *б* — твердость по ТМ-2; *в* — прочность при растяжении; *г* — относительное удлинение при разрыве; *1* — ПМ-75; *2* — ДГ-100; *3* — ПМ-30; *4* — ТГ-10; *5* — ПМ-100; *6* — ПМ-50.

зом от режима испытаний, содержания, дисперсности и структурности технического углерода.

При испытании в условиях постоянной нагрузки на образец резины с более высоким напряжением при удлинении меньше деформируются и, соответственно обладают большей работоспособностью. Так как разрушение при многократных деформациях зависит от прочностных свойств вулканизата, то наибольшую выносливость показывают резины, содержащие оптимальное количество технического углерода.

При испытании вулканизатов в условиях постоянной деформации более жесткие резины (с большим напряжением при удлинениях) работают в более тяжелых условиях и быстрее разрушаются, однако улучшение прочностных свойств оказывает положительное влияние и в этом случае.

Твердые спекшиеся крупные частицы углерода (грит), которые могут оказываться в техническом углероде, сильно разрушают вулканизаты при многократных деформациях:

Содержание грита, %	0	0,01	0,02	0,04
Выносливость резины при многократном растяжении, % .	100	85—90	75	60

Вокруг крупных частиц грита создаются очаги концентрации напряжений и резина начинает разрушаться с большей скоростью.

Выбор марки технического углерода. Выбор марки и содержания технического углерода определяется главным образом особенностью работы резинового изделия, технологией его пронзводства и экономическими соображениями. Так как технический углерод дешевле каучука, то, естественно, повышение его содержания в резине будет благоприятно отражаться на ее себестоимости, причем марки технического углерода с большим размером частиц имеют, как правило, меньшую стоимость.

Марки печного технического углерода с высокой удельной поверхностью (ПМ-100, ПМ-75) применяются для изготовления таких изделий, от которых требуется особенно высокая износостойкость, прочность и сопротивление раздиру (протекторы автопокрышек, наружные обкладки транспортерных лент, каблуки и подошвы обуви и др.). Резиновые смеси, содержащие технический углерод этих марок, обладают высокой жесткостью, высоким теплообразованием при смешении и, соответственно, высокой склонностью к подвулканизации.

Технический углерод марки ДГ-100 обеспечивает получение резин с более низкими напряжениями при удлинениях, чем ПМ-100 и ПМ-75 и с большим относительным удлинением, поэтому применяется в обкладочных резинах всех шин и протекторах большегрузных шин. Он также увеличивает прочность связи резины с тканью и применяется в резинотканевых изделиях.

Для изготовления ответственных изделий, которые должны обладать улучшенными динамическими свойствами, применяется технический углерод марок ПМ-50 и ПГМ-33, причем технический углерод марки ПГМ-33 с меньшей структурностью придает резинам более высокие эластические показатели и меньшую жесткость.

Для производства резиновых изделий, в которых используют большое количество технического углерода — рукава, шланги, различные уплотнители, наружные и внутренние детали обуви — широко применяется технический углерод марок ПМ-15 и ПМ-30. Марки технического углерода, полученного термическим способом, с малой удельной поверхностью и очень малой структурностью используются в производстве изделий, где возможно высокое наполнение при сохранении высоких эластических показателей и малой твердости (уплотнители, обкладки химической аппаратуры и некоторых видов обрезиненных валов и другие изделия технического назначения).

Для получения изделий, обладающих повышенной электропроводностью или антистатическими свойствами, применяются марки технического углерода повышенной структурности (АТГ-70, ПМ-90В). Очень широко в производстве резиновых изделий применяются комбинации различных марок технического углерода. Сочетание разных марок позволяет получать резины с повышенным содержанием технического углерода без ухудшения основных эксплуатационных свойств и с повышенной динамической выносливостью.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАПОЛНИТЕЛИ

К неорганическим наполнителям относятся как минеральные наполнители природного происхождения — мел, каолин и некоторые другие, так и синтетические минеральные наполнители — коллоидная кремнекислота, оксиды и силикаты различных металлов.

Природные минеральные наполнители. Минеральные наполнители природного происхождения, как ингредиенты резиновых смесей, с самого начала развития резиновой промышленности нашли широкое применение. Хотя они и изменяли физические свойства вулканизатов, придавая им ряд положительных свойств, но основной целью их применения было снижение стоимости резиновых изделий. Они также применялись для получения цветных резин на основе натурального каучука.

С расширением производства синтетических каучуков возникла необходимость в применении усиливающих наполнителей, которые бы дали возможность получать высокопрочные цветные резины на основе некристаллизующихся каучуков (бутадиеновых, бутадиенстирольных и др.). Разработка термостойких синтетических каучуков (силоксанового, фторкаучука) потребовала создания новых наполнителей, обеспечивающих высокую термостойкость, стойкость к различным агрессивным средам, негорючесть и другие свойства.

В настоящее время имеется достаточно широкий ассортимент минеральных наполнителей, которые применяются для получения резин с самым разнообразным комплексом свойств на основе различных синтетических каучуков.

Мел. Природный мел состоит преимущественно из $CaCO_3$, содержание которого достигает 97—99%. Посторонними примесями являются полуторные оксиды (Fe_2O_3, Al_2O_3) и песок.

Плотность мела составляет от 2500 до 2730 кг/м^3; форма частиц в основном сферическая, но размер и форма частиц могут меняться в зависимости от способа обработки сырого мела.

Средний диаметр частиц мела разных сортов (в мкм):

Молотый	5—20	Осажденный	0,4
Дезинтегрированный	5—8	Активированный осажденный	0,04
Отмученный	2—5		

В резиновой промышленности мел применяется не только как доступный и дешевый наполнитель, но и как антиадгезив для

опудривания резиновых смесей. При введении мела в резиновые смеси их вязкость изменяется незначительно.

Резиновые смеси, наполненные мелом, легко каландруются и шприцуются, имеют ровную поверхность, хорошо заполняют формы.

Прочностные и эластические свойства резин на основе кристаллизующихся каучуков с увеличением содержания мела постепенно ухудшаются, незначительно увеличивается твердость. В резинах на основе некристаллизующихся каучуков мел не оказывает усиливающего действия.

Мел широко применяется также при изготовлении губчатых резин. Содержание мела в резиновых смесях может достигать 200 масс. ч.

Молотый мел получают путем размола природного комового мела. Это — грубый наполнитель со всеми примесями природного мела. Содержание $CaCO_3$ в нем должно быть не менее 97%.

Дезинтегрированный мел получают размолом природного мела на дезинтеграторах. Помол на этих машинах значительно тоньше, чем на всех других дробящих аппаратах. По составу дезинтегрированный мел соответствует природному мелу.

Разделением сухого раздробленного мела воздушной сепарацией на фракции получается отвеянный мел.

Отмученный мел приготовляют путем взмучивания молотого мела с водой и пропускания суспензии по желобам через ряд бассейнов, в которых происходит фракционное отстаивание мела. В разных отстойниках получается мел различной дисперсности — от грубых частиц в первых бассейнах до тонкодисперсных в последних.

При отстаивании удаляется значительная часть примесей, в том числе песка, поэтому по составу отмученный мел отличается от природного. Содержание $CaCO_3$ для мела первого сорта достигает 98,5%.

Осажденный мел получается обработкой гашеной извести диоксидом углерода, размер его частиц достигает 0,04 мкм. Если осаждение проводится в присутствии небольших количеств (1—2%). многоатомных спиртов и защитных коллоидов (жирных кислот, стеарата кальция и других), получается активированный осажденный мел.

Активированный мел содержит до 99,9% $CaCO_3$. При его введении в резиновую смесь увеличивается прочность, упругость, сопротивление вулканизатов раздиру и истиранию. Резиновые смеси приобретают хорошие технологические свойства, а вулканизованная резина — бархатистость.

Активированный осажденный мел является усилителем бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков. При введении 60—70 масс. ч. активированного мела на 100 масс. ч. каучука прочность вулканизатов достигает 8,0—10,0 МПа при высоком относительном удлинении. Применяется совместно с техническим углеро-

дом при производстве различных технических изделий в кабельной промышленности, а также при производстве цветных резиновых изделий на основе синтетических каучуков.

Каолин. Природный каолин — алюмосиликат общей формулы $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, содержащий в своем составе большое количество примесей, которые удаляются из него обогащением.

Так как каолины легко диспергируются в воде, для их обогащения с успехом может быть применен метод отмучивания, который позволяет удалять крупные примеси, а также разделять каолин на фракции по размеру частиц.

Обогащенный каолин содержит 32—33% SiO_2, 55—56% Al_2O_3, 11—12% связанной воды и очень небольшое количество примесей в виде оксидов металлов (до 1% Fe_2O_3).

Каолины различных месторождений различаются по некоторым физическим свойствам (например, их плотности могут колебаться от 2600—2670 до 2470—2540 кг/м^3). Частицы каолина — мелкие кристаллы пластинчатой формы размером от 0,5 до 10 мкм, pH водной суспензии 4,5.

Каолин является доступным, дешевым материалом.

При введении в каучук он повышает вязкость резиновых смесей, увеличивает каркасность и снижает их усадку.

Каолин активно адсорбирует ускорители вулканизации и противостарители, что следует учитывать при составлении рецептуры смесей.

Благодаря анизотропной структуре частиц каолина, резиновые смеси и вулканизаты, содержащие их, приобретают анизотропию свойств.

При направленных механических воздействиях, например при каландровании и шприцевании, частицы анизотропных наполнителей ориентируются вдоль больших осей в направлении действия силы. Анизотропная структура остается почти неизменной и в вулканизатах, в отличие от анизотропии каучука, возникающей в результате каландрового эффекта.

Вулканизаты, содержащие анизотропные наполнители, имеют различные механические свойства при определении их вдоль и перпендикулярно оси формования резиновых смесей (различная деформация, напряжения при удлинении, прочность, сопротивление раздиру и другие), а также повышенные остаточные деформации.

Каолин оказывает некоторое усиливающее действие при введении в каучук в количестве 20—30 объемн. ч. При введении каолина повышаются напряжения при удлинении, твердость и сопротивление истиранию вулканизатов.

Кроме этого, каолины повышают диэлектрические показатели, масло- и бензостойкость, а также кислотостойкость резин. Резины, наполненные каолином, имеют низкое сопротивление раздиру из-за анизотропии его частиц. Особенно эффективно применение каолина совместно с техническим углеродом в смесях на основе некристаллизующихся каучуков. Получаемая из них резина приоб-

ретает повышенное сопротивление разрушению при многократных деформациях.

Каолин находит широкое применение в качестве антиадгезива при сухом опудривании для предотвращения слипания листов резиновых смесей и формованных полуфабрикатов. Он является также одним из главных компонентов антиадгезионных суспензий, применяемых для изоляции от слипания гранулированных резиновых смесей.

Бентонит — алюмосиликат, несколько отличающийся от каолина по химическому составу и строению частиц. Частицы бентонита ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$) состоят из тонких пластинок, образующих пачки, в которых эти пластинки отстоят друг от друга на расстоянии до 100 нм. Под действием воды частицы бентонита распадаются на отдельные пластинки, которые образуют цепочечные структуры и таким образом способствуют образованию тиксотропных дисперсий. Благодаря этому свойству бентонит применяется в латексных смесях, препятствуя оседанию ингредиентов и несколько увеличивая вязкость латексных смесей; он также обладает некоторым усиливающим действием.

Бентонит может применяться в резиновых смесях, оказывая действие, аналогичное каолину (правда, несколько более усиливающее). Размер частиц бентонита 0,2—2,0 мкм, его плотность — 1900—2400 кг/м^3, pH водной суспензии 4—6. Из-за повышенной адсорбционной способности и кислого характера бентонита в резиновые смеси следует вводить большие количества серы и ускорителей вулканизации.

Диатомит. Природный материал (инфузорная земля, кизельгур, трепел), основным компонентом которого является оксид кремния (SiO_2—81,5—83%, Al_2O_3—5,8—6,35%, F_2O_3—2—3%, $MgO \sim 1\%$, H_2O связанная $\sim 10\%$). Аморфные частицы диатомита размером 3—5 мкм имеют зернистое строение. Его плотность — 2150—2300 кг/м^3, pH водиой суспензии 7—9,9.

Диатомит — дешевый наполнитель резиновых смесей, обеспечивающий хорошие технологические свойства, повышающий каркасность и снижающий усадку. Обладает. некоторым усиливающим действием, повышает напряжение при удлинениях и твердость резин.

Барит. Природный барит представляет собой сульфат бария $BaSO_4$, содержащий в качестве примесей соединения свинца и железа, от которых зависит его цвет; плотность 4450—4530 кг/м^3, насыпная плотность—2500—2650 кг/м^3.

В резиновой промышленностн природный барит применяется как инертный химически стойкий наполиитель для кислото- и щелочестойких резин. Перед введением в резиновую смесь барит предварительно измельчают (обычно до частиц размером 5,5—6 мкм).

В некоторых случаях в качестве усиливающего наполнителя синтетических каучуков применяется осажденный барит (блаи-

фикс), придающий вулканизатам высокое сопротивление раздиру. Размер частиц осажденного барита в среднем 0,9—1,1 мкм. Оптимальное содержание — 20 объемн. ч. на 100 объемн. ч. каучука.

Осажденный барит получают из природного барита путем восстановления его углем до BaS и последующего разложения фильтрованного раствора BaS серной кислотой.

Существенным недостатком природного и осажденного барита является его высокая плотность.

Гипс. Гипсом называют широко распространенный в природе минерал состава $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При нагревании до 130 °С гипс теряет часть воды и переходит в $2CaSO_4 \cdot H_2O$, называемый полуводным гидратом; при нагревании до 200 °С гипс переходит в безводную соль $CaSO_4$, которая очень медленно присоединяет воду. В резиновой промышленности применяется главным образом полуводный гипс (плотность 2200—2400 кг/м^3), который связывает следы влаги, выделяющейся в процессе вулканизации и предотвращает образование пор в резине.

Пемза. Пемза применяется как наполнитель в эбонитовых и мягких резинах, которые должны быть хорошими диэлектриками, а также как материал для шлифования резиновых изделий. Как наполнитель пемза находит широкое применение в стирательных резинках.

Пемза является продуктом вулканического происхождения, имеет волокнистую пористую структуру. Химический состав пемзы весьма различен, основной ее составной частью является кремнезем (от 50 до 80%), а также щелочно-земельные металлы (от 5 до 15%), вода (до 2%), оксиды железа, а иногда металлическое железо.

Применяемую в резиновом производстве пемзу предварительно размалывают в тонкодисперсный порошок (до полного прохождения через сито с 1670 отверстиями на 1 см^2). Плотность молотой пемзы 2400 кг/м^3.

Цвет пемзы от светло-серого до бурого; в резиновой промышлениости обычно применяется пемза светло-серого цвета. Содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 допускается не более 1%; в пемзе, предназначенной для введения в диэлектрические резины, металлическое железо должно полностью отсутствовать.

Тальк. Природный тальк — силикат магния общей формулы $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ содержит 63,5% SiO_2, 31,7% MgO, 4,8% H_2O, а также некоторое количество Fe_2O_3.

Он имеет чешуйчатую форму частиц размером 5—40 мкм, плотность 2600—2800 кг/м^3, насыпная плотность — 1250 кг/м^3.

Тальк применяется как наполнитель резиновых смесей, которые после вулканизации должны иметь высокие электроизоляционные или теплоизоляционные показатели, а также в качестве антиадгезива — опудривающего материала для предохранения листов резиновых смесей от слипания. Иногда в тальке проводят вулканизацию различных технических изделий.

При введении в каучук придает резинам сильную анизотропию свойств.

В резиновой промышленности применяется тальк первого и второго сортов с гарантированным химическим составом. Тальк первого сорта употребляется как наполнитель резиновых смесей, второго сорта — для опудривания. При склеивании полуфабрикатов тальк должен быть тщательно смыт с поверхности резиновой смеси, так как он может послужить причиной расслоения склеенных поверхностей и расхождения швов.

Синтетические минеральные наполнители. Коллоидная кремнекислота, или высокодисперсный оксид кремния, получается разложением четыреххлористого кремния в среде перегретого пара при температуре выше 1000 °С (пирогенный процесс)

$$SiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4HCl$$

или «мокрым» способом — осаждением оксида кремния из водного раствора силиката натрия двуокисью углерода, либо водными растворами кислот. В зависимости от способа получения и технологических параметров получаются высокодисперсные наполнители, различающиеся размером частиц, структурностью, природой поверхности и некоторыми другими свойствами. Характеристика основных марок коллоидной кремнекислоты, применяемой в резиновой промышленности, приведена в табл. III.24.

Таблица III.24. **Характеристика коллоидной кремнекислоты (аэросила) различных марок**

Марка аэросила	Способ производства	Содержание, %			Размер частиц, нм	Удельная поверхность адсорбции, $м^2/г$	pH водной суспензии	Плотность, $кг/м^3$
		SiO_2	оксиды металлов	вода				
А-380	Пирогенный	99,8	—	<3 (адсорб.)	3—15	380±40	3,6—4,2	2420
А-300	То же	99,8	—	<3 (адсорб.)	5—20	300±30	3,6—4,2	2400
А-175	»	99,8	—	<3 (адсорб.)	10—40	175±25	3,6—4,2	2400
БС-120	Мокрый	>86	<0,5	<6,5	22	120±20	8—9,5	2040—2150
БС-100	То же	>86	<1,0	<6,5	27	75—100	7—8,5	2040—2150
БС-50	»	>75	<7,0	<6,5	54	45±10	9—10,5	2040—2150
БС-30	»	>82	<1,5	<6,5	90	35±10	8—10	2040—2150
У-333	»	>90	—	<5,0	—	40—50	7—9	2040—2150

Высокодисперсные марки коллоидной кремнекислоты (аэросилы А-175, А-300, А-380) используются главным образом как активные наполнители силоксановых каучуков, которые без усиливающих наполнителей характеризуются малой прочностью (0,2—0,5 МПа). При введении аэросила А-380 (35—50 масс. ч.) проч-

ность резин при растяжении повышается до 8—12 МПа. Введение пирогенной коллоидной кремнекислоты более эффективно, чем кислоты, полученной «мокрым» способом. В присутствии пирогенного оксида кремния резины на основе силоксановых каучуков имеют более высокую морозостойкость и лучшие диэлектрические свойства.

Из-за незначительной вязкости силоксановых каучуков диспергирование наполнителей в них сильно затруднено, поэтому силоксановые каучуки выпускают в виде наполненных смесей, которые получают длительным перемешиванием эластомера с наполнителем в специальных смесях. Гидроксильные группы, присутствующие на поверхности наполнителя, химически взаимодействуют с полимером (в составе которого также имеются ОН-группы), в результате чего происходит структурирование резиновых смесей; при этом они теряют текучесть и способность к переработке после кратковременного хранения. Для предотвращения этого явления наполнитель обрабатывают различными спиртами (наиболее эффективен бутиловый), которые связывают гидроксильные группы наполнителя и увеличивают гидрофобность его поверхности. Для устранения структурирования широко используется введение в резиновые смеси при их изготовлении специальных антиструктурирующих добавок. Наиболее известен дифенилсиландиол, который вводят в резиновые смеси силоксановых каучуков с аэросилом в количестве до 10 масс. ч.

Антиструктурирующие добавки улучшают свойства вулканизатов на основе силоксановых каучуков.

Коллоидная кремнекислота, полученная «мокрым» способом, довольно широко используется в качестве усиливающего наполнителя резин на основе каучуков общего и специального назначения. Она позволяет получать цветные резины на основе некристаллизующихся каучуков, по прочностным свойствам не уступающие резинам, содержащим технический углерод одинаковой удельной поверхности. Оптимальное содержание коллоидной кремнекислоты в резинах 40—60 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Вулканизаты, содержащие высокодисперсный оксид кремния, по сравнению с вулканизатами с техническим углеродом имеют меньшие напряжения при удлинениях и более высокую твердость, эластичность и относительное удлинение. Они обладают высокими диэлектрическими показателями.

На поверхности частиц коллоидной кремнекислоты содержатся полярные группы, которые эффективно адсорбируют ускорители вулканизации. Вследствие этого высокодисперсный оксид кремния необходимо вводить в резиновые смеси в количестве на 30—50% большем, чем в смеси с техническим углеродом. Для уменьшения количества ускорителей вулканизации и вулканизующих агентов в смесях, содержащих коллоидную кремнекислоту, применяют некоторые активаторы — амины и гликоли. При введении активаторов (1,5—4,0 масс. ч.) уменьшается вязкость резиновых смесей и уско-

ряется вулканизация. В качестве активаторов высокую эффективность проявляют ди- и триэтаноламины, дибутил- и циклогексиламин, глицерин, этиленгликоль, диэтиленгликоль и другие. Эффективность действия активаторов зависит от природы полимера и вида коллоидной кремнекислоты.

Высокодисперсный оксид кремния (особенно сильногидратированный марок БС-100, БС-120) широко используется в резиновых смесях, наполненных техническим углеродом, как добавка (5—20 масс. ч.), улучшающая адгезию резины к синтетическим волокнам, тканям на их основе и металлам.

Силикаты кальция и алюминия. Высокодисперсные силикаты кальция и алюминия получают взаимодействием водных растворов сульфата алюминия или хлорида кальция с силикатом натрия с последующим выделением нерастворимых силикатов. По своему усиливающему действию силикаты мало отличаются от коллоидной кремнекислоты при одинаковом размере частиц. При их использовании не требуется применения увеличенного количества ускорителей вулканизации и активаторов. Они применяются при производстве цветных резиновых изделий на основе некристаллизующихся синтетических каучуков.

Оксид магния (жженая магнезия, или магнезия уста) получается путем термического разложения основного углекислого магния при температуре светлого каления:

$$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 = 2MgO + CO_2 + H_2O$$

По физической структуре различают два вида оксида магния: тяжелый и легкий. Насыпная плотность легкого вида оксида магния 190—200 кг/м^3, тяжелого — 1000 кг/м^3; диаметр частиц от 1,69 до 2,47 мкм, плотность — 3130—3650 кг/м^3.

Оксид магния применяется как неорганический ускоритель вулканизации в эбонитовых смесях, а в резиновых смесях из полихлоропрена как вулканизующий агент совместно с оксидом цинка и как вещество, нейтрализующее HCl, отщепляющийся от полихлоропрена в процессе вулканизации. Для нейтрализации выделяющегося HCl оксид магния вводят во все смеси, содержащие «холодный» фактис. В резиновые смеси на основе фторкаучуков оксид магния вводится (до 10 масс. ч.) для связывания выделяющегося в процессе вулканизации фтористого водорода.

Смешение оксида магния с каучуком представляет значительные трудности, так как он занимает большой объем и очень плохо смачивается каучуком. При смешении оксида магния с синтетическими каучуками необходимо вводить жирные кислоты, канифоль или высокомолекулярные спирты.

В резинах на основе углеводородных каучуков оксид магния проявляет слабое усиливающее действие — несколько повышает напряжения при удлинениях, твердость и прочностные свойства. Снижает теплообразование в резинах при многократных деформациях.

Оксид цинка (техническое название — цинковые белила) представляет собой белый порошок плотностью 5500—5600 кг/м^3. Сорта оксида цинка, применяемого в резиновой промышленности, имеют средний размер частиц от 0,1 до 0,3 мкм. Получается сжиганием металлического цинка в специальных муфельных печах.

В резиновом производстве используют цинковые белила марок М-1 и М-2:

	М-1	М-2
Оксид цинка, %, не менее	99,5	99,0
Свинец (в пересчете на оксид свинца), %, не более	0,02	0,30
Потери при прокаливании, %, не более	0,3	0,5
Нерастворимые в соляной кислоте примеси, %, не более	0,008	0,015
Просев через сито 1600 отв/см^2	Полный просев	

Оксид цинка в резиновых смесях играет весьма важную роль: он является активатором ускорителей, усиливающим наполнителем для натурального каучука, вулканизующим агентом для полихлоропрена и тиоколов, белым красителем и теплопроводящим наполнителем для резин из всех видов каучуков, снижающим теплообразование при многократных деформациях.

Содержание оксида цинка в резиновых смесях: 1—2% масс. ч. (от массы каучука) для активации ультраускорителей, 5% масс. ч. для ускорителей среднего и медленного действия, 10—30% масс ч. при применении его как теплопроводящего наполнителя для резин.

Фторид кальция. В природе фторид кальция (CaF_2) встречается в виде плавикового шпата. Этот минерал служит источником получения всех соединений фтора. Синтетический CaF_2 получается действием раствора NH_4F на раствор $CaCl_2$:

$$2NH_4F + CaCl_2 \longrightarrow CaF_2 + 2NH_4Cl$$

Фторид кальция, получаемый по этому способу, представляет собой белый порошок с размерами частиц 0,01—0,1 мкм, плотностью 3180 кг/м^3, показателем преломления 1,4339, удельной поверхностью 25—30 м^2/г.

Фторид кальция применяется в смесях на основе фторкаучуков и в смесях для получения резин, обладающих повышенной теплостойкостью.

Существенное влияние на физико-химические характеристики и свойства полученного фторида кальция как наполнителя оказывает температура сушки. С повышением температуры сушки получается более кристаллический и менее дисперсный продукт.

Фторид кальция, высушенный при 85—90 °С, обладает большей активностью, чем высушенный при 400 °С.

ОРГАНИЧЕСКИЕ НАПОЛНИТЕЛИ

К органическим наполнителям относятся щелочной сульфатный лигнин, а также различные синтетические высокомолекулярные соединения — смолы и пластики.

Щелочной сульфатный лигнин. Лигнин — высокомолекулярный продукт, являющийся компонентом древесины. Его содержание в древесине составляет 20—30%.

Он может быть выделен как побочный продукт при получении из древесины целлюлозы, обработкой ее щелочью (или щелочью совместно с сульфатом натрия) при повышенной температуре с последующим подкислением черного щелока, содержащего раствор лигнина, двуокисью углерода или кислотами.

Если щелочной раствор лигнина смешать с натуральным или синтетическим латексом и совместно осадить кислотой или растворами электролитов, то получается лигнинонаполненный каучук, в котором лигнин является эффективным усиливающим наполнителем.

При содержании 30—50 масс. ч. лигнина резины на основе бутадиен-стирольного каучука по прочностным свойствам становятся похожими на резины, содержащими в качестве наполнителя активные марки технического углерода.

Вулканизаты лигнинонаполненных каучуков имеют высокую твердость и низкие напряжения при удлинениях. Они отличаются хорошим сопротивлением тепловому старению. На основе лигнинонаполненного каучука могут быть получены цветные резины.

В качестве органических усиливающих наполнителей каучуков могут применять некоторые высокомолекулярные соединения — полистирол, поливинилхлорид и другие.

КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Для получения окрашенных резин в резиновые смеси вводят красящие вещества. По своей природе они делятся на неорганические красящие вещества (пигменты) и органические красящие вещества (красители).

Неорганические пигменты. Красящая способность пигментов зависит от степени их дисперсности и способности диспергироваться в каучуке. С уменьшением размера частиц пигмента интенсивность окрашивания резин возрастает.

Резины окрашивают в белые, красные, желтые, зеленые цвета и редко в синие. Старение резин под действием света в значительной степени зависит от окраски резины. Наибольшую фотозащиту дают белый, желтый и зеленый цвета; окраска в синие цвета ускоряет старение. Это явление связано с поглощением или отражением определенной части спектра.

Установлено, что чем больше различие между показателями преломления каучука и пигмента, тем интенсивнее пигмент окрашивает каучук и тем меньше его надо вводить в смесь. Белые пигменты лучше всего защищают резины от старения, так как они отражают большую часть спектра.

Интенсивность белой окраски резины зависит от показателей преломления каучука и белого пигмента, а также от размера и

формы его частиц. Чем больше различие в показателях преломления, тем резче выступает белая окраска. На интенсивность белой окраски оказывают существенное влияние входящие в резиновую смесь ингредиенты.

Ниже приведены показатели преломления различных каучуков, некоторых наполнителей и пигментов.

Каучуки

	n_D^{20}		n_D^{20}
Натуральный	1,52	Силоксановый (при 25 °С)	1,40
Бутадиеновый	1,51—1,52	Бутадиен-стирольный (при 25 °С)	
Бутадиеннитрильный	1,52	с 10% стирола	1,53
Полихлоропрен	1,56	с 30% стирола	1,535
Полиизобутилен, бутилкаучук	1,51	с 50% стирола	1,55
Поливинилхлорид (при 40 °С)	1,56		

Ингредиенты

	n_D^{20}		n_D^{20}
Оксид железа	3,08	Коллоидная кремнекислота	1,55
Сера	1,95—2,24	Каолин	1,54
Барит (молотый) природный	1,64	Канифоль	1,54
Тальк	1,57	Воск	1,54
Слюда	1,56—1,59	Гипс	1,53

Пигменты

	n_D^{20}
Литопон (30% ZnS+70% $BaSO_4$)	2,30—2,47
Оксид титана(IV)	
анатаз	2,55
рутил	2,76
Оксид титана (IV)	1,9
Углекислая магнезия	1,5—1,53

Окраска резин в другие цвета производится по белому фону, в противном случае получаются блеклые тона, так как вулканизаты каучука сами имеют окраску от светло- до темно-коричневой.

Основное требование, предъявляемое к качеству пигментов, отсутствие примесей, которые при вулканизации могли бы изменять цвет окрашенных сырых резин. Так, при наличии в пигменте таких металлов, как свинец, висмут (которые, реагируя с серой, дают темно-окрашенные сульфиды), ярко-белые, красные, желтые сырые смеси после вулканизации темнеют. Некоторые пигменты (например, оксид цинка) могут оказывать влияние на физические свойства вулканизатов.

Белые пигменты. Для придания резинам белого цвета применяют титановые белила, литопон, оксид цинка, сернистый цинк, оксид титана(IV).

Оксид титана(IV) встречается в природе в виде двух кристаллических модификаций: анатаз и рутил. Средний размер частиц — 0,3—0,4 мкм, плотность анатаза — 3900, рутила — 4200 кг/м³. Анатаз придает резинам голубоватый оттенок, а рутил — кремоватый.

Для придания резинам белой окраски оксид титана(IV) вводят в резиновые смеси в количестве 10—30 масс. ч.

Титановые белила представляют собой эквимольную смесь оксида титана TiO_2 с сульфатом бария $BaSO_4$ (26,5% масс. TiO_2 и 73,5% масс. $BaSO_4$); плотность 3900—4300 кг/м³; красящая способность такой смеси не уступает красящей способности чистого оксида титана(IV), показатель преломления титановых белил, равный 2,8, выше показателей преломления TiO_2 и $BaSO_4$.

Титановые белила придают резинам стойкую к действию света чистую белую окраску, не достигаемую при применении других белых красителей.

Литопон — белый порошок, плотностью 3800—4220 кг/м³, насыпной плотностью 1630—1650 кг/м³. Он представляет собой смесь сернистого цинка с сернокислым барием, получаемую по реакции

$$BaS + ZnSO_4 \longrightarrow ZnS + BaSO_4$$

Красящая способность литопона весьма высока, однако на свету белая окраска меняется, появляются желтые тона. Смешение литопона с каучуком представляет значительные трудности вследствие плохой смачиваемости литопона каучуком, а также большой склонности его частиц к агломерации. Для получения белой окраски рекомендуется вводить 30—50 масс. ч. пигмента на 100 масс. ч. каучука.

Сернистый цинк ZnS (плотность 3500 кг/м³) обладает высокой красящей способностью; он придает резине белую окраску, не меняющуюся ни при вулканизации смесей, ни при длительном хранении вулканизатов. Сравнительно высокая стоимость и малая кислотостойкость сернистого цинка ограничивают его применение. Заменителем сернистого цинка является литопон.

Красные пигменты. Для окраски резин в красный цвет применяются сернистая сурьма, оксид железа, селено-кадмиевые соединения, киноварь.

Сернистая сурьма. Известны два технических вида пигментов: пятисернистая сурьма и трехсернистая сурьма.

Пятисернистая сурьма получается растворением природной трехсернистой сурьмы в Na_2S_5. Образующаяся натриевая соль Na_2SbS_4 при обработке серной кислотой дает смесь пятисернистой сурьмы Sb_2S_5, трехсернистой сурьмы Sb_2S_3 и свободной серы (15—20%). Размер частиц некоторых сортов пятисернистой сурьмы близок к размеру частиц технического углерода; плотность — 2900—3300 кг/м³. Пятисернистая сурьма обладает хорошей красящей способностью; смесям на основе натурального каучука она

придает высокое сопротивление старению. Для получения насыщенного тона окраски применяют 15—20 масс. ч. пятисернистой сурьмы на 100 масс. ч. каучука. При введении пятисернистой сурьмы получаются резины преимущественно светло-оранжевого цвета.

Трехсернистая сурьма представляет собой смесь трехсернистой сурьмы с серооксидом сурьмы; получается действием тиосульфата натрия на раствор треххлористой сурьмы. В зависимости от температуры, при которой была получена трехсернистая сурьма, она дает различные красные оттенки; для окраски резин применяется совместно с пятисернистой сурьмой.

Особенностью действия сернистых, а также оксидных соединений сурьмы на резиновые смеси, является придание резинам большой плотности; при введении в смесн таких соединений не наблюдается даже следов пористости резины.

Применение сернистой сурьмы всех видов возможно только в присутствии ограниченного числа ускорителей — гексаметилентетрамина, дифенилгуанидина, ди-*о*-толилгуанидина; все прочие ускорители изменяют окраску резин.

Красный оксид железа. Красные железные пигменты известны под названием железный сурик, турецкая красная, редоксайд и др. Все они представляют собой почти чистый оксид железа Fe_2O_3 плотностью 5150 кг/м^3.

Наиболее ценным пигментом является искусственная мумия, получаемая обжигом железного купороса. В зависимости от температуры обжига, мумия получается различных оттенков — от светлых, даже желтых (при низких температурах), до темных, пунцовых (при высоких температурах).

Железные пигменты являются дешевыми красящими веществами; они окрашивают резины в красный цвет.

Наиболее яркую окраску эластичным резинам придает оксид железа совместно с литопоном. Для снижения стоимости резиновых смесей литопон может быть заменен мелом, при этом яркость окраски уменьшается. Из резиновых смесей, содержащих 30—35% масс. ч. оксида железа (от массы каучука), получаются резины достаточно яркой окраски.

Селено-кадмиевые пигменты в последнее время нашли применение для окраски эбонита; для окраски мягких смесей они применяются реже вследствие высокой стоимости. Селено-кадмиевые пигменты отличаются большой свето- и термостойкостью; они придают резинам высокую плотность.

Наиболее простым способом получения этих пигментов является совместное прокаливание углекислого кадмия, серы и селена. Пигменты, содержащие 50% CdS и 50% CdSe, окрашивают смеси в темно-вишневые цвета.

По другому способу селено-кадмиевые пигменты изготовляют спеканием уксуснокислого кадмия, селена и серы при 600 °С; наиболее яркие цвета получаются при содержании в пигменте 50% уксуснокислого кадмия, 32% S и 9% Se.

Киноварь представляет собой почти чистую природную или искусственную сернистую ртуть. Применение ее в промышленности весьма ограничено вследствие высокой стоимости и большой плотности (8200 кг/м^3); она применяется в основном при изготовлении цветных эбонитов.

Желтые пигменты. К желтым пигментам относятся сернистый кадмий, кадмиевый литопон, цинковая желтая и желтые охры.

Сернистый кадмий CdS — наиболее интенсивно окрашивающий желтый пигмент; получается осаждением сероводородом растворимых солей кадмия в кислом растворе; плотность 4550—4580 кг/м^3. Применяется для окраски изделий, подвергающихся действию прямого солнечного света.

Кадмиевый литопон представляет собой сернистый кадмий, осажденный на сернокислом барии; соотношение компонентов: 30—35% CdS и 70—65% $BaSO_4$; плотность 4420—4450 кг/м^3. Цвет литопона от лимонного до золотисто-желтого. Применяется для окраски прорезиненных тканей и некоторых хирургических изделий.

Цинковая желтая (крон) — хромовокислый цинк $ZnCrO_4$, плотность 3980 кг/м^3; цвет светло-лимонный. Применение этого пигмента весьма ограничено вследствие невысокой красящей способности.

Охры — глины, содержащие различные количества (от 12 до 20%) гидрооксидов железа; плотность 3000—3120 кг/м^3. Это весьма дешевые пигменты, но обладающие слабой красящей способностью; кроме того, они могут вызывать ускоренное старение.

Зеленые пигменты. Группа зеленых пигментов для резин невелика; техническую ценность представляет только оксид хрома (сине-зеленый цвет). Содержание CrO_3 в таком пигменте обычно составляет 98—99%; плотность 4950 кг/м^3; пигмент отличается очень большой химической стойкостью. Оксид хрома применяется главным образом для окраски резин, используемых для светостойкого покрытия тканей.

Синие пигменты. Резины весьма редко окрашивают в синий и голубой цвет вследствие недостаточной светостойкости этих пигментов и быстрого старения таких резин на свету. Для окраски в синий цвет применяется только ультрамарин, выдерживающий температуру вулканизации без изменения цвета. Плотность ультрамарина 2350 кг/м^3.

Ультрамарин получают из смеси каолина, древесного угля, серы и соды; в зависимости от температуры процесса и соотношения компонентов может получаться ультрамарин самых различных оттенков.

Органические красители. Органических красителей, пригодных для окраски каучука, довольно много, они принадлежат к самым различным классам органических соединений. Наиболее многочисленны красные азокрасители в виде бариевых или кальциевых ла-

ков. Из синих красителей наиболее стойкими при вулканизации и яркими по окраске являются индентреновые красители и некоторые производные индиго.

Для окраски резин наибольшее применение получили следующие органические красители.

Лак бордо СК — кальциевая соль азокрасителя, получаемого сочетанием диазотированной азуриновой кислоты с α-нафтиламином.

Лак оранжевый — бариевая соль азокрасителя, получаемого сочетанием диазотированной анилинсульфокислоты с β-нафтолом.

Краплак — алюмокальциевая соль ализарина красного (1,2-диоксиантрахинона).

Пигмент зеленый — железная соль нитрозо-β-нафтола.

Пигмент оранжевый — азокраситель, получамый сочетанием диазотированного трихлорбензидина с двумя молекулами 1-фенил-3-метил-5-пиразолона.

Пигмент голубой фталоцианиновый (фталоцианин меди) получается из фталевого ангидрида, карбамида и хлористой меди в среде хлорбензола.

Пигмент синий К получается сочетанием диазотированного дианизидина с анизидом β-оксинафтойной кислоты.

Пигмент синий антрахиноновый и пигмент красный.

Органические красители для резины выпускают в виде порошков, паст и дисперсий. К таким красителям предъявляются следующие требования:

устойчивость к действию повышенной температуры (до 160 °С), пара, воздуха, горячей воды, щелочей, серы, ускорителей, пластификаторов; светостойкость; отсутствие миграции в резиновых смесях (изучение миграции красителя проводится на границе окрашенных и неокрашенных сырых или вулканизованных резин); отсутствие ускоряющего действия на старение резин.

Для окраски резии употребляют так называемые лаковые и пигментные красители. *Лаковыми* красителями называются нерастворимые соли кислотных и основных красителей, *пигментными* — нерастворимые кубовые красители и азокрасители.

При окраске резин для тонких просвечивающих изделий краситель должен растворяться в каучуке, краситель для непрозрачных резин не должен растворяться в каучуке.

Красители вводят в резиновую смесь непосредственно или в виде предварительно приготовленной маточной смеси; последний способ имеет несомненные преимущества и позволяет более равномерно распределять краситель в резиновой смеси. Количество вводимых органических красителей обычно составляет 1—2% от массы резиновой смеси.

Литература

Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Химия», 1975. 512 с.

Липатов Ю. С. Физико-химия наполиениых полимеров. Киев, «Наукова думка», 1967. 233 с.

Вишняков И. И. В кн.: Химия и техиология высокомолекуляриых соединиений. Т. 6. М., ВИНИТИ, 1975, с. 130—148.

Усиление эластомеров. Под ред. Дж. Крауса. Пер. с англ. Под ред. К. А. Печковской М., «Химия», 1968. 484 с.

Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука. М., «Химия», 1968. 216 с.

Зуев В. П., Михайлов В. В. Производство сажи. Изд. 3-е. М., «Химия», 1970. 318 с.

Гилязетдинов Л. П. Производство печных саж из жидкого углеводородного сырья за рубежом. Аиал. обзор. Сер. «Производство шии, РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1968. 79 с.

Горшкова Р. А., Гольдман Э. И., Афанасьева Л. К. Методы анализа и испытання углеродных саж. Анал. обзор. Сер. «Производство шии, РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭиефтехим, 1968. 85 с.

Горшкова Р. А., Аленин О. С. Новые типы саж для шииной промышлеиности. Темат. обзор. Сер. «Производство шин». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975. 54 с.

Ерохина З. А. и др. Антиадгезивы и их применеиие в резиновой промышленности. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 29 с.

Технология сиитетических минеральиых наполнителей, адсорбентов и коагулянтов. Сбориик статей НИОХИМ под ред. М. Б. Зеликина. Л., «Химия», 1970. 120 с.

Часть IV

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕЗИНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Большинство резиновых изделий массового применения (автопокрышки, рукава, ремни, обувь и др.) независимо от сложности их конструкции изготовляют, как правило, по единой технологии: заготовка полуфабрикатов, конфекция и вулканизация изделий. Заготовка полуфабрикатов производится обычно параллельными потоками (подготовка и развеска каучуков, развеска ингредиентов, приготовление резиновых смесей, подготовка тканей и их обрезинивание и т. д.).

Некоторые технологические операции осуществляют по поточной механизированной и автоматизированной схеме, что способствует повышению производственных показателей и качества продукции.

Единая технология производства резиновых изделий включает несколько основных процессов:

прием, хранение и транспортирование материалов;

подготовку и обработку каучуков и ингредиентов;

развеску и дозирование материалов;

приготовление резиновых смесей;

формование резиновых смесей: каландрование, прорезинивание тканей на каландрах, шприцевание; раскрой резиновых заготовок и тканей;

изготовление резиновых клеев и прорезинивание тканей;

сборку (конфекцию) сложных изделий;

вулканизацию резиновых смесей.

Технологические процессы и оборудование должны быть высокопроизводительными, легко управляемыми, максимально механизированными и автоматизированными, надежными в работе и удобными в обслуживании, высокорентабельными, а также обеспечивать получение высококачественного полуфабриката и конечной продукции. Кроме того, необходимо учитывать масштаб производства. Крупные предприятия целесообразно оснащать высокопроизводительным и скоростным оборудованием, при использовании которого становится возможным создать высокий ритм работы, непрерывность и поточность производства.

Заводы резиновой промышленности, оснащенные тяжелыми видами оборудования, потребляют большое количество электрической, тепловой, гидравлической и других видов энергии. Поэтому производство необходимо организовать так, чтобы капитальные и эксплуатационные затраты были минимальными.

Глава 15

ХРАНЕНИЕ, ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ДОЗИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ

СКЛАДЫ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Особенностью заводов резиновой промышленности является большое разнообразие используемых в производстве материалов, поступающих в различной таре: деревянных и металлических барабанах, бумажных и тканевых мешках. Сыпучие и жидкие материалы хранят обычно в бункерах и специальных емкостях. Если их поставляют в таре (бочках), то эти материалы хранят в заводских складских помещениях, как твердые штучные грузы.

Все материалы, поступающие в производство, строго отвечают установленным техническим условиям и потому без предварительной обработки подаются в складские помещения.

Все виды работ на складах, связанные с приемом, хранением и подачей материалов в производство, должны быть механизированы, а некоторые из них должны включаться в общий цикл комплексной автоматизации и подчиняться ритму работы производства.

Склады сырья, материалов и готовой продукции располагают в непосредственной близости к производственным цехам и связывают их транспортными галереями. Обычно в галереях располагают конвейерные системы для подачи сыпучих и твердых материалов и трубопроводы для жидких материалов. Склады и галереи защищают от внешних атмосферных воздействий и посторонних загрязнений; в суровых климатических условиях их отапливают. Для возможности использования самоходного транспорта (автокары, штабелеровщики и др.) в складах устраивают проезды необходимой ширины. На рис. IV.1 показан один из возможных вариантов планировки заводских корпусов. Часто складские корпуса строят таким образом, чтобы они составляли единый блок с производственными корпусами (рис. IV.2). С одной стороны ко всем складским корпусам вдоль погрузочно-разгрузочного фронта примыкают железнодорожные пути, а с другой — автодороги. Корпуса оборудуют с обеих сторон рампами шириной не менее 3 м. Рампы (погрузочные платформы) имеют съездные пандусы для подъема и спуска самоходных тележек. Пол складов, а также рампы находятся на уровне пола железнодорожного вагона. При таком устройстве складов появляется возможность механизировать погрузочно-разгрузочные работы.

Автомобильные дороги вокруг складских корпусов и смежных с ним производственных помещений покрывают асфальтобетоном на уровне головки железнодорожных рельсов. Такое покрытие обеспечивает свободный проход для самоходных тележек (погрузчиков, штабелеукладчиков, электро- и автокар). Складские корпуса для штучных грузов сооружают в виде двух- и трехэтажных секций, каждая из которых предназначена для хранения определенных материалов. Секции оборудуют грузовыми подъемниками.

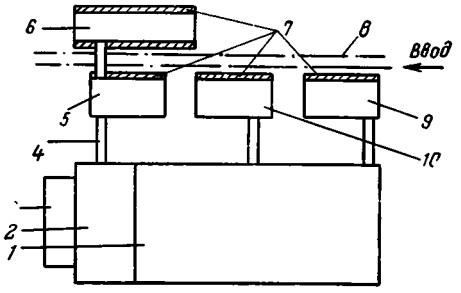


Рис. IV.1. Вариант планировки заводских корпусов:

1 — пронзводственный корпус; *2* — подготовительный цех; *3* — электроподстанцня; *4* — галереи; *5* — участок централнзованной развески; *6, 9, 10* — склады соответственно сырья, готовой продукции н текстильных материалов; *7* — разгрузочно-погрузочные платформы; *8* — железнодорожные линии.

Транспортирование грузов, их штабелирование и размещение на складе механизировано, т. е. осуществляется с помощью электропогрузчиков и штабелировщиков. Для удобства захвата материала электропогрузчиками комплекты штучных грузов размещают на четырехстороннем поддоне или в специальных клетях (контейнерах), в которых комплектуют грузы. При использовании поддонов и клетей в случае транспортирования и хранения тарно-штучных грузов, а также при применении погрузчиков и штабелировщиков снижаются расходы на погрузочно-разгрузочные работы (на 20—40%), сокращаются простои

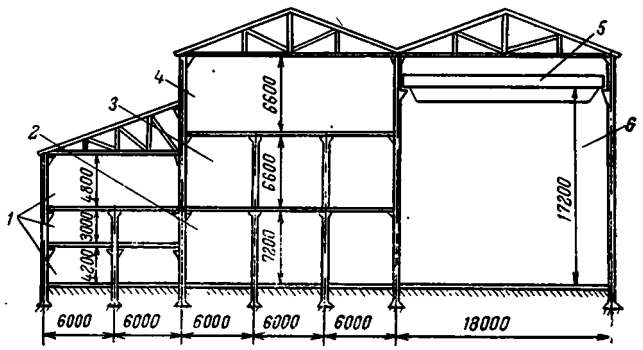


Рис. IV.2. Поперечный разрез подготовительного цеха, сблокированного со складскими помещениями:

1 — центральный распределнтельный пункт; *2* — отделение размещення оборудования; *3* — отделенне развескн; *4* — складское помещенне для расходуемых материалов; *5* — кран; *6* — отделенне прнготовления резновых смесей.

вагонов, возрастает степень использования складских помещений и значительно повышается производительность труда.

Перспективным является транспортирование и хранение сыпучих материалов в специальных контейнерах-бункерах емкостью до 2 м³. Такие контейнеры-бункеры могут быть изготовлены из армированных пластмасс. Они предназначены для перевозки и хранения сыпучих материалов, а при установке в системы дозирования могут быть использованы в качестве расходных бункеров. При использовании контейнеров-бункеров исключаются операции растаривания материалов, хранимых в мелкой таре (бумажных мешках), уменьшаются транспортные расходы, существенно улучшают санитарно-гигиенические условия труда на складах и участках дозирования. Однако применение жестких контейнеров-бункеров осложняется необходимостью их обратного транспортирования в порожнем состоянии, в результате чего снижается коэффициент использования транспортных средств. Более эффективным оказывается применение мягких резинокордных контейнеров, которые после полного израсходования находящегося в них материала складываются и при обратном транспортировании не занимают много места. Такие контейнеры могут вмещать от 1,5 до 3,6 м³ сыпучих материалов.

СКЛАДСКОЕ ХРАНЕНИЕ КАУЧУКОВ

В зависимости от условий производства и отдаленности заводов, потребляющих каучук, от заводов-изготовителей иногда приходится хранить значительные запасы каучука в течение длительного времени. При хранении свойства каучуков иногда существенно ухудшаются, так как происходит их старение, вследствие разрушения под действием кислорода. Скорость процесса старения зависит от гидротермического и светового режима склада.

Основным условием хранения является постоянство температуры и влажности воздуха в помещении складов, т. е. соблюдение режима, при котором не может происходить конденсации влаги на каучуке. При наличии конденсирующейся влаги ускоряется процесс окисления каучуков и создаются условия для развития бактериальных процессов на каучуке и на таре, что может привести к их разрушению. Практически установлено, что оптимальными условиями хранения являются температура 10—15 °С и относительная влажность воздуха 70—75%. При повышении температуры на 10 °С скорость старения увеличивается в два раза.

Для предотвращения конденсации влаги на полу желательно, чтобы полы склада были деревянные, а кипы каучука хранились на деревянных подтоварниках. При необходимости естественного освещения склада оконные стекла следует окрашивать в желтый или зеленый цвет. В помещении склада нельзя устанавливать моторы открытого типа. Необходимо помнить, что каучук — горючий материал, выделяющий при горении 44,5 МДж/кг тепла. Хотя слу-

чаев самовоспламенения каучука отмечено не было, но он сравнительно легко загорается при действии прямого огня, поэтому склады должны быть снабжены средствами пожаротушения и при хранении каучуков необходимо соблюдать правила противопожарной безопасности.

Все синтетические каучуки, подлежащие длительному хранению, стабилизируют эффективными противостарителями, которые вводят в них в процессе получения в количестве 1,5—2,0%. Лучший эффект наблюдается при добавлении в каучук двух и более противостарителей.

Высшие сорта смокед-шитса можно хранить в течение длительного времени, срок хранения НК второго сорта ограничен; натуральный каучук низших сортов совсем непригоден к хранению. При хранении натурального каучука нужно особенно следить за тем, чтобы на нем не появилась плесень. Появление плесени объясняется наличием в каучуке белков. По мере распада белков под действием плесени каучук начинает быстро окисляться. Нередко, особенно в летнее время, через 3—4 месяца хранения поверхность его становится липкой и смолистой. Необходимо следить за тем, чтобы на каучуке не появлялось даже небольших размягченных участков; вулканизаты на основе такого каучука имеют пониженную прочность и непригодны для длительного хранения.

Каучук, начавший окисляться, должен быть немедленно удален со склада с целью предотвращения дальнейшего окисления кип каучука, особенно при хранении его в штабелях без упаковки.

Бактериальному разрушению могут подвергаться ие только белки, но и углеводороды. При небрежиом хранении на каучуке появляются черные пятна, характерные для плесневого грибка, белые споры актиномицет и оранжево-желтые пятна бактерий (мелкие кокки). Интенсивный рост актиномицет происходит при 20—24 °С, кокки наиболее активно развиваются при 30—34 °С. При проведении специальных опытов было установлено, что каучук, на котором не было плесени, при хранении в течение 5 лет потерял 1,29% (масс.), тогда как каучук с плесенью за тот же период хранения потерял 25% (масс.).

Важное значение для организации хранения, транспортирования и дальнейшей переработки имеет выпускная (товарная) форма каучуков. Наиболее распространенной выпускной формой синтетических каучуков являются блоки массой 32—34 кг размером 660×330×180 мм в полиэтиленовой упаковке. Обычно такие блоки упаковывают дополнительно в бумажные мешки.

Каучуки некоторых марок выпускают в виде рулонов массой 80—100 кг и упаковывают в тканевые мешки. В процессе хранения происходит деформация брикетов и рулонов, особенно низкомолекулярных полимеров и полимеров с небольшой термопластичностью (бутилкаучук, СКД), что осложняет дальнейшую переработку брикетов и точное дозирование каучуков.

Для предотвращения деформации брикетов их следует транспортировать и хранить в специальных металлических контейнерах.

Существенно упростить системы автоматического управления процессами транспортирования и дозирования возможно при выпуске каучуков в форме неслипающейся крошки, крупных гранул или порошка, обработанных антиадгезивами.

СКЛАДЫ БЕСТАРНОГО ХРАНЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Некоторые порошкообразные и жидкие материалы транспортируют и хранят в незатаренном виде в специально сооруженных складах. Емкость склада определяется необходимым запасом материала, обеспечивающим бесперебойную работу производства согласно графику поставки сырья.

В качестве примера рассмотрим типовой бункерный склад технического углерода для шинного завода. Технический углерод поставляют на завод обычно в железнодорожных вагонах-бункерах (хопперах), иногда в автобункерах.

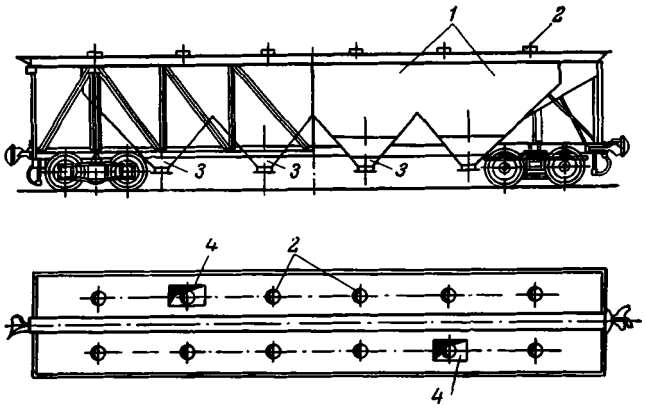


Рис. IV.3. Железнодорожный вагон для перевозки гранулированного технического углерода:

1 — бункерные емкости; *2* — загрузочные отверстия; *3* — разгрузочные воронки; *4* — вентиляционные патрубки.

Технический углерод в железнодорожные вагоны (рис. IV.3) загружают механически через верхние люки. Разгрузка вагонов производится через нижние люки с помощью мягкого тканевого рукава, подсоединенного одним концом к люкам, а другим — к воронкам приемных подпутевых шнековых конвейеров бункерного склада. Задвижки разгрузочных люков вагона открываются и закрываются пневмоприводом. Грузоподъемность вагона до 50 т при насыпной плотности гранулированного технического углерода 300—400 кг/м^3. В вагонах имеется 12 загрузочных и 2 разгрузочных люков диаметром 400 мм.

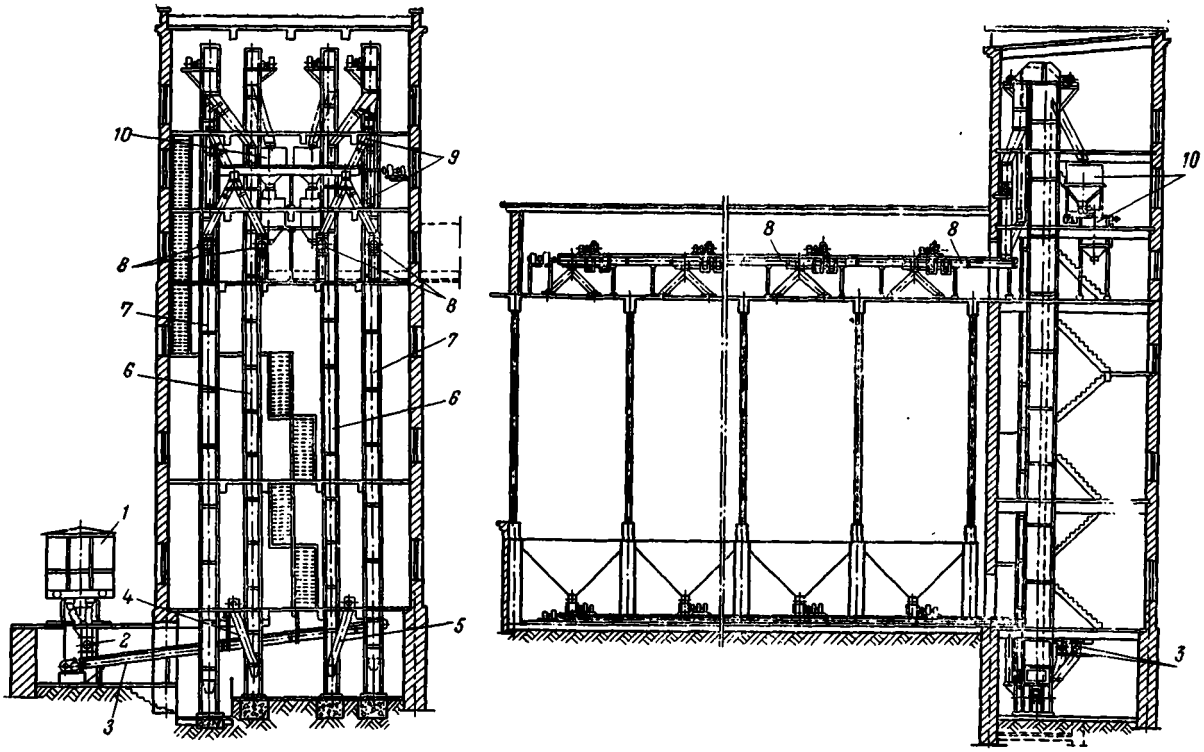


Рис. IV.4. Бункерный склад для приема, хранения и подачи в производство гранулированного технического углерода:
1 — вагон-бункер; *2* — приемное устройство; *3* — винтовой или скребковый конвейер; *4, 5* — наклонные желоба; *6, 7* — элеваторы соответственно для подачи технического углерода в производство и загрузки его в бункера; *8* — верхние винтовые или скребковые конвейеры; *9* — желоба для подачи технического углерода в элеваторы; *10* — автоматические весы.

На рис. IV.4 показаны продольный и поперечный разрезы типового бункерного склада, предназначенного для приема, хранения и подачи в производство технического углерода одной или нескольких марок. Склад состоит из 16 бункеров, расположенных в два ряда. Бункера изготовляют из сборного железобетона или из металла, круглого или квадратного сечения. Нижняя часть бун-

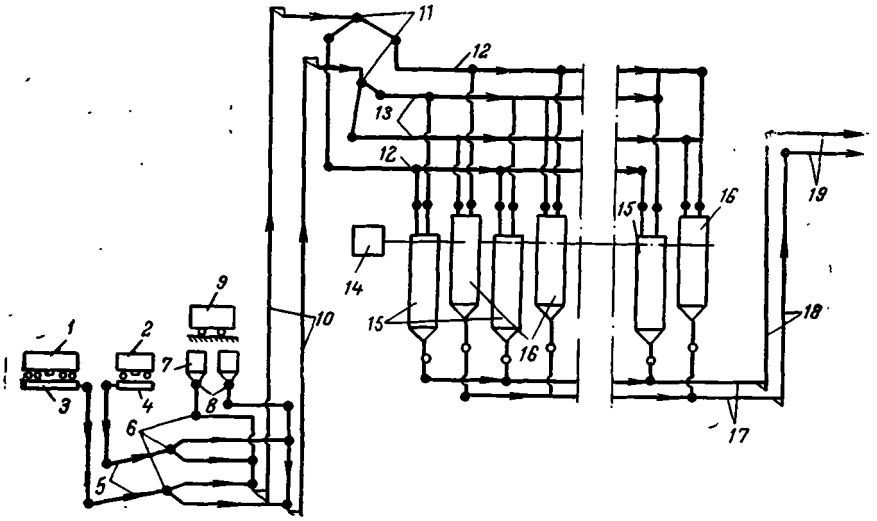


Рис. IV.5. Принципиальная технологическая схема приема, транспортирования и бункерного хранения технического углерода:

1 — железнодорожный вагон-бункер; *2* — автобункер; *3, 4* — винтовой и скребковый конвейеры; *5* — наклонные конвейеры; *6, 11* — клапаны переключения; *7* — приемные устройства; *8* — ротационные питатели; *9* — подвижной пресс для упаковки тюков; *10, 18* — элеваторы; *12, 13* — распределительные конвейеры; *14* — вентилятор для отсоса пыли; *15, 16* — бункера для хранения технического углерода; *17* — конвейеры для подачи технического углерода в производство; *19* — транспортные системы.

кера представляет собой усеченную пирамиду или конус. Полезный объем одного бункера до 260 м³, полный объем до 290 м³.

Бункерный склад оборудован транспортирующими средствами, арматурой и приборами автоматического управления.

На рис. IV.5 приведена принципиальная технологическая схема приема, транспортирования и бункерного хранения технического углерода. Работа склада осуществляется следующим образом. Сначала технический углерод из железнодорожных вагонов-бункеров *1* или автобункера *2* по гибкому рукаву ссыпается в воронку винтового или скребкового конвейеров *3* или *4*, откуда передается на наклонные конвейеры *5*. Технический углерод на распределительные конвейеры *12, 13* подается с помощью элеваторов *10*, причем каждый из наклонных конвейеров *5* может работать в паре с любым из указанных элеваторов. Выбор системы осуществля-

ется переключением клапанов *6*. Пыль из бункеров и приемных устройств отсасывается вентилятором *14*.

Элеваторы *10* питают через клапаны переключения *11* конвейеры *12* и *13*. По распределительным конвейерам *12* и *13* технический углерод направляется в бункера *15* и *16*, снабженные автоматически управляемыми задвижками, устанавливаемыми над каждым бункером.

Технический углерод со склада конвейерами *17* и элеваторами *18* через клапаны переключения подают в транспортные системы *19* и далее в производство. С помощью этих транспортирующих средств может быть проведена перегрузка технического углерода из одного бункера в другой. Управление транспортированием осуществляется автоматически.

Порошкообразный технический углерод, поставляемый на производство в затаренном виде, хранят в штабелях на поддонах. Эти материалы поступают к расходным бункерам подготовительного цеха по конвейерным системам, на которые их подают через специальные загрузочные механизмы *7* и *8*, имеющие местную вентиляцию. Освободившаяся тара спрессовывается в тюки и далее направляется на склад.

ПРИЕМ И ХРАНЕНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ

Жидкие материалы транспортируют главным образом в железнодорожных цистернах, иногда в бочках. В заводские емкости их сливают по гибким шлангам через приемные воронки у железно-

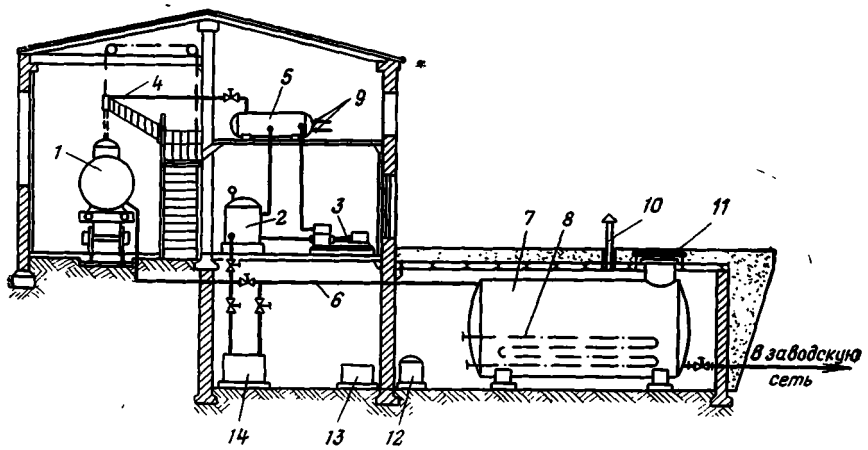


Рис. IV.6. Склад с паровым подогревом и подземным расположением хранилищ (для пластификаторов):

1 — железнодорожная цистерна; *2* — промежуточная емкость для пластификатора; *3* — паровой циркуляционный насос; *4* — циркуляционный трубопровод; *5* — теплообменник; *6* — сливной трубопровод; *7* — горизонтальный резервуар (заводская емкость); *8* — паровые нагревательные элементы; *9* — штуцера; *10* — вентиляционная труба; *11* — бетонный колодец с люком; *12* — бак для сбора конденсата; *13* — насос для конденсата; *14* — насос для пластификаторов.

дорожных путей и далее по трубопроводам, или откачивают насосами.

Легкоплавкие продукты (пластификаторы), в особенности в холодное время года, разгружают с помощью обогреваемых установок. Хранят их в складских помещениях с паровым обогревом и подземным расположением хранилищ (рис. IV.6).

Для слива продукта из железнодорожной цистерны *1* его разогревают тем же продуктом, предварительно подогретым на специ-

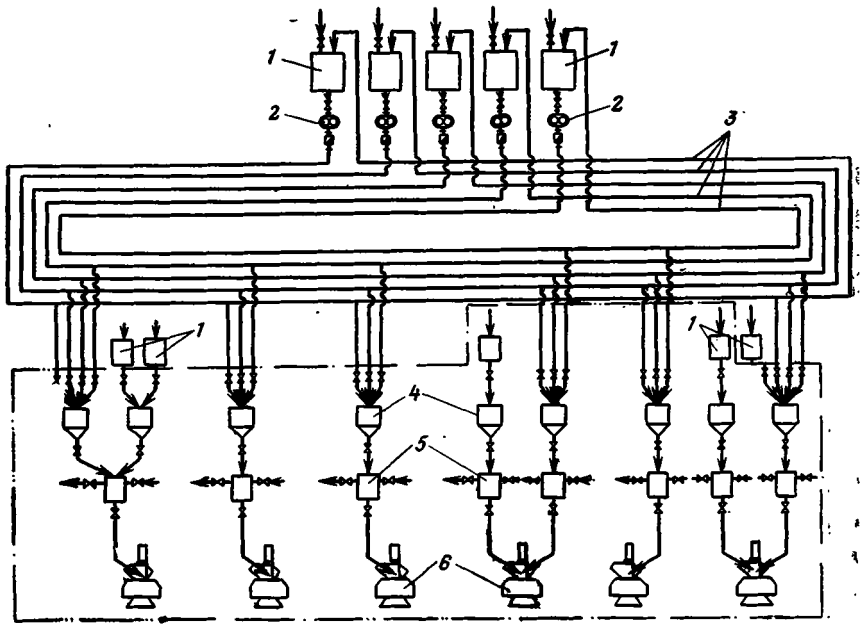


Рис. IV.7. Система централизованной подачи пластификаторов:
1 — емкости для хранения пластификаторов; *2* — циркуляционные насосы; *3* — кольцевые трубопроводы; *4* — автоматические весы; *5* — сборные емкости; *6* — резиносмесители.

альной установке. Для этого из небольшой промежуточной емкости *2* при закрытых вентилях на линиях продукт перекачивают насосом *3* через теплообменник *5*. Когда температура продукта достигнет заданного значения, в горловину железнодорожной цистерны опускают гибкие шланги и открывают вентили на линиях. При этом горячий продукт по одной из этих линий подается в цистерну, а по другой — забирается обратно в промежуточную емкость *2*. Когда в железнодорожной цистерне разогреется достаточное количество продукта, его отводят через приоткрытый вентиль к заводской емкости *7*. После окончательного разогрева продукта вентиль на линии подачи закрывают полностью и открывают вентиль к заводской емкости *7*, куда продукт из цистерны откачивается насосом.

Пластификаторы из заводских емкостей по обогреваемым трубопроводам перекачивают в промежуточные, которые расположены в непосредственной близости от смесительного оборудования.

Промежуточные емкости выпускают различной формы с змеевиками, обогреваемыми паром. Разогретый пластификатор из промежуточной емкости поступает в систему автоматического дозирования через замкнутую систему кольцевых трубопроводов (рис. IV.7).

Для обеспечения бесперебойной работы системы дозирования и постоянства качества пластификатора в этих системах особенно важно строго поддерживать заданную температуру с помощью автоматических регуляторов.

Пластификаторы, расходуемые в небольших количествах, подаются для дозирования в специальных бачках, наполняемых непосредственно из тарных резервуаров, в которых они поступают на завод. Разогрев их или плавление проводят на обогреваемых паром плитах.

ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Промышленный транспорт подразделяют на внешний, внутризаводской и внутрицеховой. Внешним транспортом осуществляется доставка сырья и вывоз готовой продукции с предприятия, а внутризаводским — перемещение сырья на заводские склады, последующее хранение и подача его в производство, а также прием готовой продукции на склад для отправки потребителям.

Внутрицеховой транспорт предназначен для подачи сырья и полуфабрикатов непосредственно к оборудованию и обычно является неотъемлемой частью технологического оборудования. Поэтому от выбора транспортирующих механизмов во многом зависит размещение оборудования или агрегатов.

При организации поточного технологического процесса необходимо создать определенный производственный ритм работы. Для выполнения на поточных линиях операций, не согласованных по времени между собой, в линию включаются компенсаторы.

Для перестройки ритма производственного процесса необходимо иметь приборы управления, позволяющие изменять его в заранее установленных пределах.

Для получения высоких экономических показателей, а также создания компактных установок необходимо стремиться к тому, чтобы грузопотоки проходили по кратчайшим путям и по возможности не перекрещивались и не создавали обратных потоков, т. е. стараться разработать поточную линию по принципу «самотека».

Выбор транспортирующих механизмов прежде всего зависит от поставленной цели и условий работы. Для перемещения материалов в агрегате или в потоке требуется устанавливать механизмы непрерывного действия (конвейеры), в то время как для подачи материалов со складов в промежуточные емкости можно применять механизмы периодического действия.

При выборе транспортирующих средств необходимо учитывать: вид груза; часовую производительность (т/ч или м³/ч); характер перемещаемого материала (абразивность, влажность, склонность к слеживанию или слипанию, электризация и т. д.); направление перемещения (горизонтальное, вертикальное, наклонное или комбинированное с перегибами по горизонтали и вертикали); возможность получения наиболее высоких экономических показателей, небольшие затраты на приобретение и установку, малый расход электроэнергии и механизации погрузочно-разгрузочных работ; надежность работы механизмов; хорошую герметизацию транспортирующих систем, исключающую выделение пыли, паров и газов в рабочие помещения.

В производстве применяют различные материалы: твердые штучные, насыпные порошкообразные, гранулированные, вязкие, жидкие с разными температурами плавления и др.

При транспортировании штучных грузов в тарной упаковке учитывают массу одной штуки или тарного места, форму и габаритные размеры места, вид тары (мешки, кули, бочки, фанерные барабаны, контейнеры), а при транспортировании сыпучих и гранулированных материалов — насыпную плотность; угол естественного откоса при свободном ссыпании материала; коэффициент трения в покое и движении по разным материалам; плотность; скорость витания, при которой частички находятся во взвешенном состоянии в вертикальном воздушном потоке, влажность, абразивность, гигроскопичность, липкость, способность к образованию электростатических зарядов и появлению искры.

Для безопасного перемещения жидких материалов необходимо знать плотность, температуры их кипения и плавления, вспышки и воспламенения, вязкость и пределы взрываемости.

Для транспортирования материалов применяют ленточные, пластинчатые, скребковые, ковшовые, люлечные, полочные, винтовые и другие конвейеры. Широкое распространение получили подвесные конвейеры, позволяющие перемещать грузы в горизонтальной и вертикальной плоскости в различном направлении, т. е. в любую точку рабочего пространства.

Тяжелые грузы на небольшие расстояния перемещают подъемными кранами и рольгангами, легкие, имеющие меньшую массу, — по монорельсам. В цехах иногда применяются транспортеры с толкающими тележками, которые движутся по неподвижным направляющим при помощи тягового элемента (канаты, цепи). Этот тип конвейера позволяет сочетать непрерывность движения тележек с периодичностью процесса.

Жидкие и легкоплавкие материалы транспортируют по системе трубопроводов под давлением. Для поддержания необходимой температуры в трубопроводах применяют паровой или электрический обогрев.

Для транспортирования сыпучих материалов используют пневматические системы по замкнутому или разомкнутому циклу.

ДОЗИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ

В резиновой промышленности для изготовления изделий применяют различные резиновые смеси, в состав которых входит большое число компонентов.

В большом количестве в резиновых смесях содержатся каучуки, мел, каолин, технический углерод и другие ингредиенты; содержание ускорителей вулканизации, противостарителей, замедлителей подвулканизации незначительно.

Для получения резиновых изделий высокого качества компоненты необходимо тщательно взвешивать, так чтобы содержание их в резиновой смеси соответствовало заданному. Дозирование компонентов производится с точностью ±3%. С применением скоростных смесителей продолжительность изготовления резиновой смеси сократилась до 1,5—2,5 мин; скорость дозирования компонентов должна соответствовать скорости приготовления резиновых смесей.

Самый простой способ дозирования — ручная (частично механизированная) развеска; его применяют на сравнительно мелких предприятиях, не имеющих мощного смесительного оборудования.

Компоненты резиновой смеси взвешивают на различных весах и, как правило, в открытой таре подают на участок смешения с помощью электрокаров или ручных тележек. Такая ручная система развески имеет существенные недостатки; низкую производительность, отсутствие контроля за точностью взвешивания, неудовлетворительные санитарно-гигиенические условия труда и большие потери ингредиентов за счет распыления.

Ручная развеска повсеместно вытесняется полуавтоматическими и автоматическими системами дозирования. Все виды автоматического дозирования представляют собой довольно сложные системы.

Системы автоматического дозирования. Системы автоматического дозирования применяют на предприятиях с ассортиментом выпускаемых одновременно изделий не более 20—25; причем число постоянно расходуемых ингредиентов, входящих в состав резиновых смесей для этих изделий, не должно превышать 40—50 наименований. Системы автоматического дозирования получили широкое распространение на предприятиях по производству автомобильных шин. Они могут выполняться по различным схемам.

Индивидуальная автоматическая система дозирования. Эта система предусматривает установку бункеров и емкостей с автоматическими весами, дозаторами и транспортирующими механизмами для всех материалов, поступающих на смешение в резиносмеситель.

Схема поточной линии для одностадийного приготовления резиновой смеси с индивидуальной автоматической развеской показана на рис. IV.8.

Для того чтобы обеспечить транспортирование каучука, его предварительно гранулируют. Гранулированные каучуки из бун-

керов *26* подают на загрузочный ленточный транспортер *24* через весы *27*. Сыпучие материалы выгружают из бункеров *22* и взвешивают на весах *23* (установка трех весов вызвана большим диапазоном дозировок). Технический углерод из бункеров *3* взвешивают на весах *5* и далее направляют в сборную промежуточную емкость *6*.

Пластификаторы из емкостей *9*, трубопроводов *8* и бункера *7* подаются к весам *11* и далее пневмотранспортом направляются

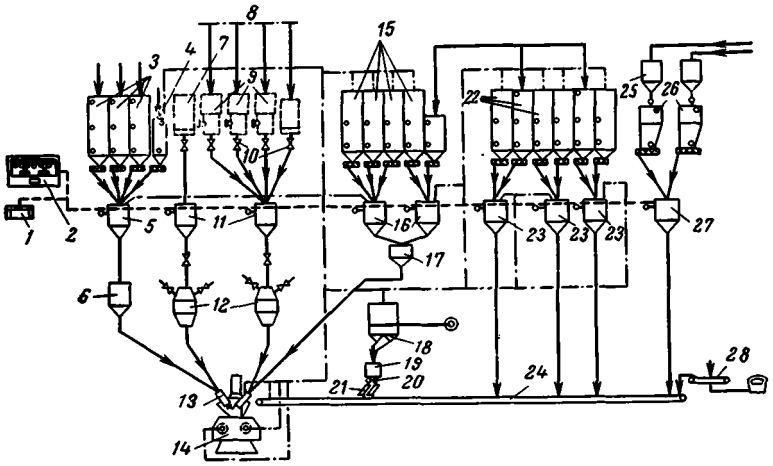


Рис. IV.8. Схема поточной линии одностадийного приготовления резиновых смесей с индивидуальной автоматической развеской:

1, 2 — щиты ручного и автоматического управления; *3* — бункера для технического углерода; *4* — бункер для регенерированной пыли; *5, 11, 16, 23, 27* — автоматические весы; *6* — промежуточная емкость; *7* — бункер для рубракса; *8* — кольцевые трубопроводы для пластификаторов (на схеме не показаны); *9* — емкости для пластификаторов; *10* — электромагнитные вентили; *12, 17* — сборные емкости; *13* — инжектор; *14* — резиносмеситель; *15* — бункера для серы и ускорителей; *18* — пылесборник; *19* — контейнер; *20* — шлюзовой затвор; *21* — шнековый питатель; *22* — бункера для сыпучих химикалий; *24* — загрузочный ленточный транспортер, *25* — циклон; *26* — расходные бункера для гранулированных каучуков; *28* — весы с подвижной платформой.

сначала в сборные промежуточные емкости *12*, а затем в резиносмеситель *14*.

При изготовлении мягких резиновых смесей в начале смешения в резиносмеситель вводят ускорители, а за 20—30 с до окончания цикла смешения — серу. Эти ингредиенты поступают из бункеров *15* через весы *16* и промежуточную емкость *17*. При изготовлении жестких смесей серу вводят на вальцах, установленных после резиносмесителя (на схеме не показаны). Негранулированные каучуки и регенерат взвешивают на весах и далее направляют на загрузочный ленточный транспортер *24*. Пыль собирают в пылесборник *18*, а затем высыпают в контейнер *19*.

Для создания более гибкой системы управления при развеске негранулированных каучуков предусматривается установка полуавтоматических весов. Они включаются в общую систему дозиро-

вания как самостоятельный механизм или дублируют весы с автоматическим управлением. Полуавтоматические весы загружают вручную, однако они отрегулированы таким образом, что включаются в работу только тогда, когда количество материала на весах достигнет определенной нормы.

В данной системе автоматизирован не только процесс развески, но и весь цикл смешения. Управление осуществляется специальным электронным вычислительным устройством, элементы которого установлены на щитах *1* и *2*.

Величина навесок, порядок взвешивания и весь режим смешения задаются на специальных перфокартах, которые помещают в командно-вычислительное устройство. Система предусматривает возможность документального и визуального контроля за процессом дозирования и смешения. Для увеличения гибкости управления, возможности визуального наблюдения за ходом технологического процесса, своевременного предупреждения аварийных ситуаций система оборудуется мнемосхемой технологического процесса с сигнализацией о положении и состоянии работы механизмов и с предупредительной и световой сигнализацией, обеспечивающей быстрое нахождение поврежденных участков. Система допускает возможность перехода на ручное управление процессами дозирования и смешения. При использовании индивидуальных автоматических систем дозирования предусматривается оснащение каждого резиносмесителя большим числом бункеров, весов и транспортирующих механизмов, что значительно загромождает помещение. По условиям компоновки обычно не удается установить около смесителя больше 20—25 бункеров для компонентов смеси, что ограничивает возможности применения таких систем.

Централизованная автоматическая система дозирования. Оборудование для развески компонентов смеси при централизованном способе дозирования является общим для нескольких смесителей и устанавливается на отдельном участке. При этом способе развески непосредственное оснащение смесительных агрегатов бункерами, весами и другим вспомогательным оборудованием не обязательно.

Оновные материалы для приготовления резиновых смесей подают к резиносмесителям на участок *В* в специальных контейнерах (рис. IV.9). Навески готовят на участке *Б* централизованной автоматической развески каучуков и регенерата и на участке *А*— централизованной развески ингредиентов. Связь между участками *А, Б* и *В* осуществляется при помощи подвесного толкающего конвейера *3*, имеющего подающую и обратную ветви. По закрепленным направляющим со стрелками с помощью специальных тяговых элементов перемещаются загруженные и порожние контейнеры. Каждый резиносмеситель снабжен контейнерами со специальными захватами, которые с помощью адресователя направляются к своему резиносмесителю *16* по путепроводу ответвления от главной линии.

На участке *А* установлены бункера *6* для хранения ингредиентов, а под ними — автоматические весы *5*. Проходящие мимо них контейнеры автоматически отключаются от общего путепровода и подключаются к весам; контейнеры имеют автоматический механизм с заданием навески, которую необходимо взять из данного бункера. Весы автоматически настраиваются, взвешивают и за-

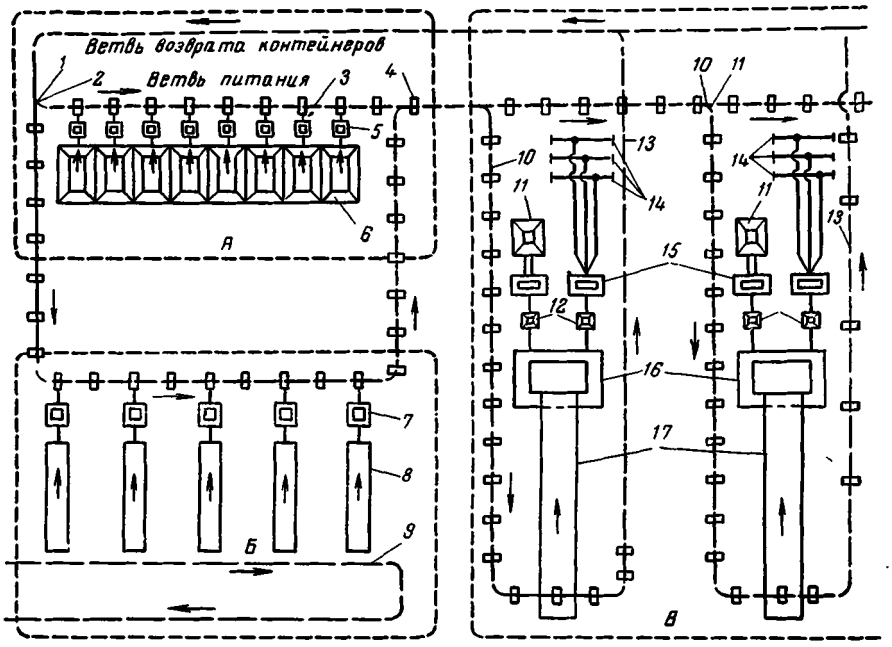


Рис. IV.9. Участки автоматической централизованной развески ингредиентов (*А*), каучуков и регенерата (*Б*) и резиносмесителей (*В*):

1 — адресователи; *2* — переводные стрелки; *3* — рабочая ветвь толкающего конвейера; *4* — контейнер; *5, 7, 15* — автоматические весы; *6* — бункера для ингредиентов; *8* — ленточные конвейеры; *9* — подвесной конвейер для подачи каучуков на развеску; *10* — питающая ветвь бокового толкающего конвейера; *11* — бункера для технического углерода; *12* — промежуточные емкости; *13* — обратная ветвь бокового толкающего конвейера; *14* — кольцевые линии для подачи пластификаторов; *16* — резиносмесители; *17* — ленточные конвейеры для загрузки резиносмесителей.

гружают материал в контейнер. После окончания разгрузки подается импульс на подключение контейнера к тяговому органу толкающего подвесного конвейера. Контейнер движется по заданному маршруту к резиносмесителю. Интредиенты к бункерам подают с общего склада различными конвейерами.

Подача каучуков с участка подготовки на централизованную развеску к автоматическим весам *7* (участок *Б*) производится подвесными конвейерами *9* и соответствующим ленточным желобчатым транспортером *8* в зависимости от вида подаваемого кау-

чука и регенерата. Около автоматических весов проходит ветвь основного толкающего конвейера, на котором установлены порожние контейнеры, перемещающиеся от резиносмесителей (при помощи стрелки *2* и адресователя *1*) на загрузочную ветвь толкающего конвейера. Загрузка контейнеров каучуками проводится аналогично загрузке контейнеров ингредиентами. Заполненные контейнеры поступают на питающую линию основного толкающего конвейера.

Каждый загруженный контейнер предназначен для определенного резиносмесителя; адресователем *1* и стрелкой *2* он направляется на питающую ветвь бокового толкающего конвейера *10*, обслуживающую смеситель. Длина питающей боковой ветви определяется числом контейнеров, необходимых для создания требуемого запаса материалов, загружаемых в данный резиносмеситель.

Все поступающие в контейнерах материалы по сигналам автоматического механизма, управляющего процессом смешения, ссыпаются на медленно движущийся ленточный транспортер, при этом они равномерно распределяются по всей его длине. Пустые контейнеры автоматически направляются по обратной боковой ветви *13* к основному толкающему конвейеру, а высыпанные на ленточный транспортер *17* материалы по сигналу управляющего прибора подаются в резиносмесители *16*. Технический углерод из бункеров *11* через автоматические весы загружается в резиносмесители по сигналам автоматического командоаппарата. Аналогично через автоматические весы *15* из кольцевых линий трубопроводов *14* загружаются пластификаторы и другие жидкие материалы.

С помощью централизованной автоматической системы дозирования можно изготавливать множество разнообразных резиновых смесей, в состав которых входит большое число компонентов, так как на участке централизованной развески может быть установлено любое число бункеров и дозаторов. Однако участок транспортирования взвешенных материалов к смесительному оборудованию имеет очень сложную систему адресования, что снижает надежность обслуживания сразу нескольких резиносмесителей.

Полуавтоматическая система дозирования. На резиновых заводах с большим ассортиментом резиновых смесей и большим числом ингредиентов, входящих в их состав, наиболее широкое распространение получили комбинированные системы дозирования, с помощью которых наиболее распространенные ингредиенты (технический углерод, мел, каолин и некоторые другие), расходуемые в больших количествах (10—15 кг), взвешиваются автоматически непосредственно у смесителя, а компоненты, расходуемые в малых количествах, дозируются на централизованных участках. Причем подача к смесителям и загрузка компонентов могут быть не автоматизированы. Такие системы дозирования получили название полуавтоматических. Каучуки, регенерат, ускорители, вулканизующие агенты и материалы, трудно поддающиеся развеске на автоматических весах, взвешиваются вручную. Загрузка этих материа-

лов в резиносмеситель осуществляется оператором или автоматически.

Схема полуавтоматической системы дозирования приведена на рис. IV.10.

Технический углерод, имеющий прочные гранулы, со склада шнеком подается в расходный бункер *2*. Технический углерод, который лучше транспортировать пневмосистемой, передается со

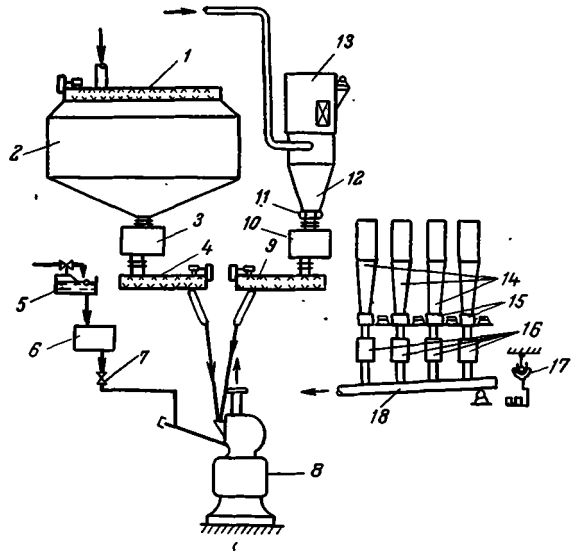


Рис. IV.10. Полуавтоматическая развеска порошкообразных и жидких ингредиентов:

1 — подающий шнек; *2* — бункер для технического углерода марки ДГ-160; *3, 10* — автоматические весы для технического углерода марок ДГ-100 и ПМ-15 соответственно; *4, 9* — червячные питатели; *5* — напорный бачок; *6, 16* — автоматические весы; *7* — электромагнитный клапан для продувки линий сжатым воздухом; *8* — резиносмеситель; *11* — ротационный питатель; *12* — бункер для технического углерода марки ПМ-15; *13* — фильтр; *14* — бункера для светлых ингредиентов; *15* — скребковые конвейеры; *17* — подвесной люлечный цепной конвейер; *18* — ленточный загрузочный конвейер.

склада в бункер *12* (рукавный фильтр *13* находится непосредственно над бункером).

Мел, каолин, оксид цинка и другие ингредиенты загружают в бункера *14* вручную или с помощью резинокордных контейнеров. Верхняя загрузочная часть бункеров *14* находится немного выше уровня пола третьего этажа смесительного отделения. Материалы к этим бункерам доставляют со склада на лифте и самоходных тележках (электрокарах).

Навески каучуков и некоторых других материалов, заготовленные заранее в другом помещении, подают к резиносмесителю по подвесному люлечному конвейеру *17* или на самоходной тележке и вручную через люк загружают на ленту транспортера *18* резиносмесителя.

Последовательность дозирования и загрузки материалов в резиносмеситель, а также режим смешения задаются электронным командным прибором, управляющим элементами развески и загрузочными механизмами резиносмесителя.

Технический углерод из бункера *2* подается винтовым транспортером к весам *3* и далее в червячный питатель *4*, из которого он самотеком направляется в резиносмеситель. Технический углерод из бункера *12* питателем *11* подается к весам *10*.

Аналогично работает система развески материалов, хранимых в бункерах *14*. Вследствие слеживаемости этих материалов загрузка их в автоматические весы производится скребковыми транспортерами *15*. Из весов материал подается в резиносмеситель ленточным загрузочным транспортером *18*.

Жидкий, предварительно подогретый материал поступает в напорный бачок *5*, который снабжен поплавковым клапаном для поддержания постоянного уровня жидкости. Из бачка *5* продукт подается на автоматические весы *6*, настроенные на дозирование определенного количества материала. Разгрузка в резиносмеситель производится с помощью электромагнитного клапана *7*. К недостаткам полуавтоматической системы развески следует отнести то, что для каждого вида сыпучих и жидких материалов приходится устанавливать соответствующее число весов, а кроме того, вручную взвешивать каучуки и загружать их в резиносмеситель.

Для уменьшения числа весов иногда применяют автоматические весы, позволяющие взвешивать различные материалы независимо от их количества; в этом случае перед резиносмесителем устанавливают промежуточные сборники. Сборником для сыпучих материалов может служить увеличенный по длине загрузочный транспортер *18*.

Иногда для более эффективного использования автоматические весы устанавливают для развески одного компонента последовательно на два резиносмесителя, работающих по одному режиму и изготовляющих резиновые смеси одного состава. В этом случае после весов *16* помещают реверсивный ленточный транспортер, попеременно передающий навески материалов к загрузочным транспортерам *18*.

Ускорители вулканизации, вулканизующие агенты и другие ингредиенты, расходуемые в малом количестве или достаточно редко, обычно дозируют централизованно и упаковывают в полиэтиленовые пакеты; в одном пакете может находиться несколько навесок ингредиентов для одной резиновой смеси. Полиэтиленовые пакеты на участок смешения транспортируют на электрокарах. Иногда компоненты загружают в резиносмеситель вместе с полиэтиленовыми пакетами, при этом температура плавления полиэтилена не должна превышать 70 °С. Для смесей на основе каучуков СКН, СКФ, СКТ и некоторых других загрузка ингредиентов в полиэтиленовых пакетах недопустима, так как полиэтилен может ухудшить свойства резин на их основе.

Развеска материалов с применением заранее приготовленных композиций. При массовом изготовлении резиновых смесей одного состава целесообразно применять композиции*.

На производственном участке, расположенном отдельно от цеха смешения, приготовляют по заданному рецепту смеси из сыпучих или жидких плавящихся материалов.

Особенно целесообразно использовать композиции для материалов, применяемых в небольших дозировках, так как композиции, приготовленные в обогреваемых мешалках, легче и лучше диспергируются в смесях, приготовляемых в резиносмесителе.

При использовании композиций значительно сокращается число компонентов, загружаемых в резиносмесители, а следовательно, и число бункеров, емкостей и автоматических весов, а также продолжительность загрузки и смешения, что, естественно, повышает коэффициент использования оборудования. Кроме того, упрощается система автоматического управления.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АВТОМАТИЧЕСКИХ ДОЗАТОРОВ

При автоматическом дозировании наиболее широко используют дозаторы, принцип действия которых основан на порционном взвешивании (порционные автоматические весы, имеющие большую точность взвешивания: 0,5—1,0%). Агрегаты порционных автоматических весов состоят из расходного (питающего) бункера; дозирующего питателя; весового бункера с системой равно- или неравноплечих рычагов; приемного устройства; ручного и автоматического регулятора точности развески; счетчика, последовательно суммирующего приготовленные навески.

Автоматические весы выпускают различных конструкций и грузоподъемности для взвешивания порошкообразных, кусковых и жидких материалов. При выборе весов необходимо учитывать вид материала, его насыпную плотность, пределы взвешивания одной порции, объем весового бункера или бачка для жидких материалов, продолжительность взвешивания одной порции и допускаемую погрешность.

Агрегат однокомпонентных автоматических весов имеет концевые микровыключатели, обеспечивающие своевременный пуск или останов питателей и разгрузочных механизмов. Управление весами производится с общего пульта. В специальной циферблатной головке вмонтирован механизм дистанционной настройки весов. Рычажная система весов находится в закрытом шкафу, защищающем ее от пылящих ингредиентов.

---

* *Композицией* называется система, состоящая из нескольких компонентов, каждый из которых инертен по отношению к другим; число компонентов равно числу составных частей композиции.

Кроме однокомпонентных весов выпускают автоматические весы, позволяющие отвешивать четыре компонента в одну приемную емкость. Продолжительность взвешивания на этих весах больше.

Используют также дозаторы, принцип действия которых основан на измерении объема дозируемого материала (емкости и мерники, снабженные четкими и удобными для наблюдения шкалами). Наиболее часто объемные дозаторы применяют для взвешивания жидких материалов. К ним относятся насосы-дозаторы плунжерного и других типов. Точность дозирования обычно невысока.

При непрерывных методах смешения используются питатели, подающие материалы с постоянной скоростью, что позволяет дозировать компоненты по времени.

Литература

Андрашников Б. И. Автоматизация процессов приготовления резиновых смесей. М., «Химия», 1969. 224 с.

Андрашников Б. И. Механизация и автоматизация в производствах шин и резиновых технических изделий. М., «Химия», 1972. 512 с.

Приклонская Н. В., Скачков А. С. Скоростные методы приготовления резиновых смесей. М., Госхимиздат, 1963. 420 с.

Скачков А. С., Левин С. Ю. Оборудование предприятий резиновой промышленности. М., «Высшая школа», 1968. 348 с.

Машины и аппараты резинового производства. Под ред. Д. М. Барскова. М., «Химия», 1975. 600 с.

Сидоров Н. Н. В кн.: Достижения науки и техиологии в области резины. М., «Химия», 1969, с. 304—317.

Гутман Л. И., Кирюшин А. В., Сидоров А. Т. Механизация внутрицеховых и межцеховых транспортных операций на шинных заводах и заводах резинотехнических изделий. Анал. обзор. Сер. «Производство шин, РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1968. 80 с.

Маршак В. И. и др. Автоматическое программируемое управление поточно-автоматическими линиями приготовления резиновых смесей (САД). Темат. обзор. Сер. «Производство шин, РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 38 с.

Бекин Н. Г., Шанин Н. П. Оборудование заводов резиновой промышленности. Л., «Химия», 1969. 376 с.

Глава 16

ПЛАСТИКАЦИЯ КАУЧУКОВ

Натуральный и синтетический каучуки не всегда удовлетворяют требованиям резиновой промышленности по уровню пластоэластических свойств.

Эластические свойства каучука весьма ценны в резиновых изделиях, но при изготовлении резиновых смесей они оказывают отрицательное влияние на процессы их обработки, так как механические усилия затрачиваются непроизводительно на обратимые деформации. Под влиянием механических и тепловых воздействий пластичность каучука может увеличиваться. Технологический процесс и само явление, в результате которого повышается пластичность каучука, снижается его вязкость и эластическое восстановление, — называется *пластикацией*. При пластикации также изменяются физические свойства каучука, что оказывает влияние на свойства резиновых смесей и вулканизатов. Так, с повышением пластичности натурального каучука облегчается формование резиновых смесей и снижается вязкость раствора каучука, что позволяет получить концентрированные клеи при меньшем расходе растворителей, но в то же время уменьшаются механическая прочность вулканизатов и сопротивление резины истиранию, кроме того, увеличиваются остаточные деформации. Поэтому при изготовлении резиновых смесей необходимо использовать каучук с определенными пластическими свойствами в зависимости от назначения резинового изделия и предъявляемых к нему требований.

МЕХАНИЗМ ПЛАСТИКАЦИИ КАУЧУКОВ

Повышение пластичности натурального каучука при его механической обработке было обнаружено в 1826 г. Т. Гэнкоком. Первоначально повышение пластичности каучука (пластикация) объяснялось разрушением глобулярной структуры в процессе механической обработки. Однако это явление характерно не только для натурального каучука, но и для других каучуков, не имеющих глобулярной структуры. Кроме того, явления аналогичные пластикации, наблюдались и при термоокислительном воздействии на некоторые каучуки.

Пластикация объясняется деструкцией макромолекул каучука и снижением его молекулярной массы под действием механических напряжений и окислительных процессов.

Вследствие больших размеров молекулярных цепей энергия межмолекулярного взаимодействия макромолекул каучука превышает прочность отдельных химических связей. Поэтому при сдвиговых усилиях в молекулярных цепях могут возникнуть напряжения, способные преодолеть энергию валентных связей между атомами цепи.

Разрыв макромолекул каучука под действием механических напряжений возможен, если размер этих макромолекул превышает некоторое минимальное значение, определяемое природой и структурой полимера и скоростью деформации. Разрыву молекулярных цепей каучука при механической обработке способствует образование физических «зацеплений» и захлестов (переплетений) макромолекул, число которых повышается с увеличением молекулярной массы полимера и его разветвленности.

При механическом воздействии в момент, когда концентрация напряжения на данном участке полимерной цепи превосходит прочность связей между метиленовыми группами макромолекул, происходит разрыв цепей (преимущественно в середине молекул) с образованием реакционноспособных радикалов:

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}R \longrightarrow R{-}\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2{-}R$$

Дальнейшее протекание реакции со свободными радикалами зависит от многих условий. В отсутствие кислорода и низкомолекулярных акцепторов радикалы могут рекомбинировать, и в этом случае пластикация не наблюдается. Они могут взаимодействовать с соседними макромолекулами с образованием разветвленных макромолекул, что приводит к увеличению молекулярной массы полимера. В присутствии кислорода могут происходить преимущественно реакции взаимодействия свободных радикалов с кислородом, что способствует увеличению массы полимера (рис. IV.11). Дальнейшие превращения в полимере будут зависеть от активности образовавшихся перекисных радикалов и природы полимера.

При механической обработке в массе полимера возникают напряжения, определяемые его вязкостью, температурой и скоростью деформации. При температурах и скоростях деформации, применяемых при переработке каучуков, обладающих аномалией вязкости, соотношение между напряжением и скоростью сдвига обычно согласуется с уравнением Оствальда — де Вила:

$$\tau = \eta_{эф}\dot{\gamma} = K\dot{\gamma}^m$$

где τ — напряжение сдвига; $\eta_{эф}$ — эффективная вязкость, которая зависит от скорости сдвига ($\eta_{эф} = K\dot{\gamma}^{m-1}$); K — константа; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига; m — индекс течения, характеризующий отклонение течения каучуков от течения идеальной ньютоновской жидкости (для каучуков и резиновых смесей $m = 0{,}2$—$0{,}45$).

Изменение вязкости от температуры обычно выражается зависимостью, подобной уравнению Аррениуса для определения скорости химических реакций:

$$\eta = Ae^{U/RT}$$

где U — энергия активации вязкого течения; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; A — константа.

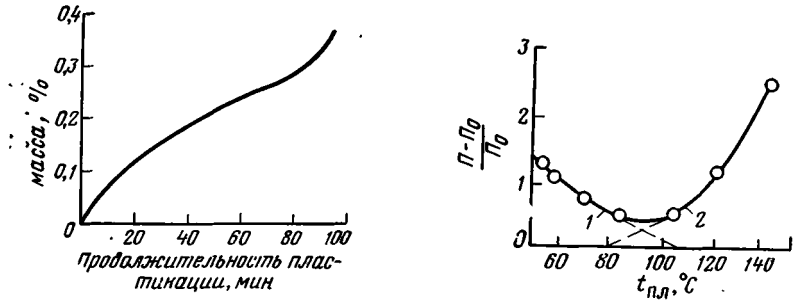


Рис. IV.11. Увеличение массы НК в зависимости от продолжительности пластикации.

Рис. IV.12. Зависимость эффективности пластикации натурального каучука $\frac{П-П_0}{П_0}$ от температуры $t_{пл}$:

1 — низкотемпературная механическая пластикация; *2* — высокотемпературная механическая и термоокислительная пластикации.

Ниже представлены значения эффективной вязкости $\eta_{эф}$ и индекса течения m для каучука СКС-30АРКМ-15 при различных температурах и скоростях сдвига 1—10 $с^{-1}$, определенных на капиллярном вискозиметре:

t, °С	$\eta_{эф}$ МПа·с	m	t, °С	$\eta_{эф}$ МПа·с	m
40	0,18	0,16	80	0,08	0,38
60	0,14	0,18	100	0,03	0,50

С повышением температуры вязкость каучуков и соответственно напряжения, возникающие при их переработке, уменьшаются, что должно приводить к понижению деструкции. Одновременно при повышении температуры ускоряются термоокислительные процессы, а следовательно, должна повышаться деструкция (рис. IV.12). Эти взаимно противоположные процессы изменения приводят к сложной температурной зависимости скорости пластикации. Минимальная деструкция макромолекул натурального каучука при механической обработке на воздухе наблюдается при температурах 80—115 °С. На рис. IV.12 кривая *1* характеризует механическую пластикацию, а кривая *2* — термоокислительную пластикацию, активированную механической деформацией. Взаимодействие кислорода со свободными радикалами, образующимися при разрыве молекулярных цепей полимера под действием механических

напряжений, сильно проявляется при пластикации натурального каучука в различных средах (рис. IV.13). Так, при температуре выше 70 °С вклад механической деструкции в эффект пластикации незначителен, и поэтому пластичность каучука при его меха-

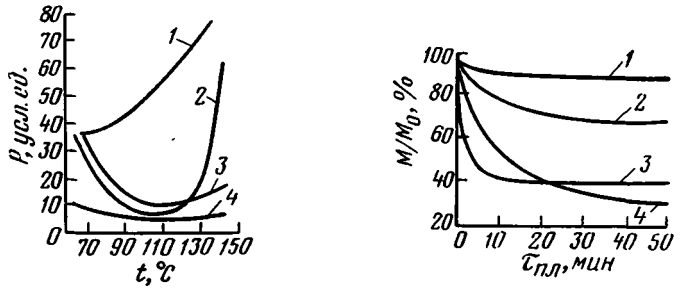


Рис. IV.13. Изменение пластичности P натурального каучука в зависимости от температуры при его пластикации в различных средах:
1 — озон; *2* — кислород; *3* — воздух; *4* — азот.

Рис. IV.14. Изменение молекулярной массы изопренового каучука M/M_0 в зависимости от продолжительности пластикации $\tau_{пл}$ и нагревания в среде аргона при различных температурах:
1 — нагревание при 60° С; *2, 3, 4* — пластикация соответственно при 60, 40, 15° С.

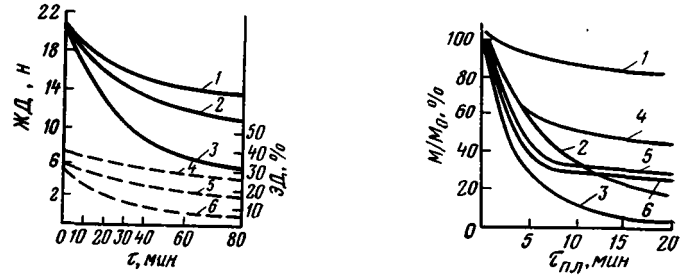


Рис. IV.15. Изменение жесткости *ЖД* (сплошные линии) и эластического восстановления *ЭД* (пунктирные линии) бутадиен-нитрильных каучуков в процессе пластикации на вальцах при 30—40 °С:
1, 4 — СКН-18; *2, 5* — СКН-26; *3, 6* — СКН-40.

Рис. IV.16. Влияние противостарителей (1,0 масс. ч.) на изменение молекулярной массы M/M_0 СКИ-3 в процессе пластикации при 130 °С (кривые *1, 2, 3*) и 30 °С (кривые *4, 5, 6*):
1, 4 — дифенил-*п*-фенилендиамин; *2, 5* — фенил-β-нафтиламин; *3, 6* — СКИ-3 без противостарителя.

нической обработке на вальцах в среде азота изменяется незначительно, а в среде воздуха, кислорода и озонированного воздуха — существенно. При пониженных температурах деструкция полимера при его механической обработке может эффективно происходить и в инертной среде (рис. IV.14).

Скорость пластикации существенно зависит от природы полимера (рис. IV.15). Проведение процесса пластикации с большой

скоростью характерно для изопреновых и хлоропреновых каучуков серного регулирования. Кроме кислорода на скорость пластикации сильное влияние оказывают некоторые низкомолекулярные добавки. Ингибиторы окисления замедляют пластикацию, особенно при повышенных температурах, когда в основном происходит термомеханическая деструкция (рис. IV.16).

Механизмы низкотемпературной и высокотемпературной механической пластикации НК и молекулярно-массовое распределение в таких пластикатах одинаковы. Однако при высокотемпературной пластикации вследствие повышенного окисления каучука эластические свойства вулканизатов ухудшаются.

ПЛАСТИКАЦИЯ КАУЧУКОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Вещества — акцепторы свободных радикалов, — ускоряющие процесс пластикации, получили название *ускорителей пластикации или химических пластификаторов.* Их действие в основном сводится к стабилизации полимерных радикалов, образующихся при механической или термоокислительной деструкции макромолекул каучука:

$$Ka{-}Ka \longrightarrow Ka\cdot + Ka\cdot$$
$$Ka\cdot + RSH \longrightarrow KaH + RS\cdot$$
$$Ka\cdot + RS\cdot \longrightarrow KaSR$$

В результате увеличивается эффект пластикации, так как предотвращаются рекомбинация радикалов и их взаимодействие с молекулами полимера. В качестве ускорителей пластикации широкое применение находят некоторые ароматические меркаптаны и дисульфиды (табл. IV.1). Эффективным ускорителем пластикации является меркаптобензтиазол.

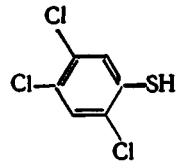
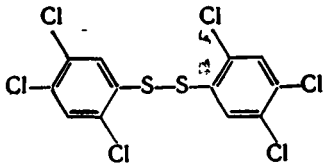
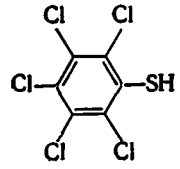
При использовании ускорителей пластикации увеличивается скорость деструкции натурального каучука как при низких, так и при высоких температурах; наибольшую активность они проявляют при температуре выше 80 °С. На 100 масс. ч. каучука приходится 0,1—0,3 масс. ч. ускорителей пластикации.

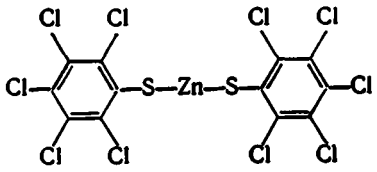
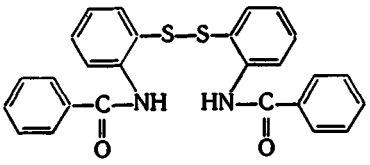
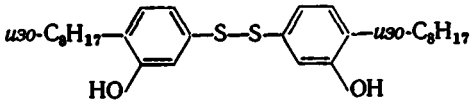
Для хлоропреновых каучуков серного регулирования (наирит СР и КР) эффективными химическими пластификаторами являются ускорители серной вулканизации углеводородных каучуков (меркаптобензтиазол, дибензтиазолилдисульфид, дифенилгуанидин).

ПОДГОТОВКА КАУЧУКОВ

Для механизации и автоматизации дозирования каучуков, поступающих в виде кип, брикетов или рулонов, их гранулируют или режут на мелкие куски определенных форм и массы.

Таблица IV.1. **Характеристика некоторых химических пластификаторов**

Пластификаторы	Торговое наименование	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м³	Внешний вид
Трнхлортнофенол 	Ренацит II	75—96	—	Гранулы, чешуйки желтовато-серого цвета
Ди(трнхлорфенил)дисульфнд 	Бнстри	~100	—	Порошок желтовато-серого цвета
Пентахлортиофенол 	Ренацнт V	—	1680—1790	Порошок серого цвета

Цинковая соль пентахлортиофенола 	Тиохлорфен Ц Реиацит IV	340	1860—2030	Порошок светло-серого цвета
Бис(*о*-бензамидофеннл)дисульфид 	Амифенс Б Пептон 22	136—143	—	Кристаллический порошок свет ло-желтого цвета
Дисульфид *изо*-октилфенола (50%-ный раствор в веретенном масле) 	Актинол	—6*	1000	Жидкость коричневого цвета

* Температура застывания.

При хранении каучуки некоторых видов с регулярной структурой молекул (натуральный, хлоропреновый) кристаллизуются, что приводит к повышению их жесткости и затрудняет резку и дальнейшую переработку. Поэтому кипы или брикеты закристаллизовавшихся каучуков разогревают (распаривают) для плавления кристаллической фазы. При декристаллизации каучуки разогревают до 40—50 °С. Продолжительность процесса зависит от размеров кусков каучуков и частично от природы полимера. Иногда для ускорения прогрева кипы каучуков предварительно разрезают на несколько частей.

В зависимости от количества потребляемого на заводе кристаллизующегося каучука применяются различные способы декристаллизации. Если количество потребляемого кристаллизующегося каучука невелико, то декристаллизацию проводят в распарочных камерах периодического действия размером 5×6×5 м; камеры обогревают горячим воздухом. Кипы натурального каучука прогревают в таких камерах при температуре горячего воздуха 50 °С в течение 72 ч зимой и 50 ч летом, а при температуре воздуха 70 °С в течение 35—50 ч. Продолжительность прогрева предварительно разрезанных кип сокращается до 10—24 ч. Камеры такого типа несложны по конструкции и просты в обслуживании. Однако при их использовании необходимо иметь большой запас каучуков. Кроме того, в этих камерах не обеспечивается равномерный разогрев кип каучука по всей массе и происходит окисление каучука с поверхности.

При большом потреблении натурального каучука его декристаллизуют на специальных установках в поле токов высокой частоты. При помещении кип каучука в высокочастотное электрическое поле с переменной частотой 20—75 МГц тепло генерируется по всей толщине каучука. Продолжительиость разогрева кип каучука до 40—50 °С составляет 25—50 мин. Мощность высокочастотных генераторов 10—30 кВт. Известны установки для декристаллизации каучука токами высокой частоты непрерывного и периодического действия. Установки непрерывного действия состоят из нескольких последовательно расположенных камер, через которые по специальному транспортеру движутся кипы каучука, а установки периодического действия — из одной камеры. Степень декристаллизации каучука проверяют погружением в кипу специальной металлической иглы при постоянном давлении. Если каучук не декристаллизовался, то игла не сможет проколоть кипу за определенное время, и такая кипа поступает на повторную декристаллизацию.

Каучуки, разрезанные на куски, обычно декристаллизуют в распарочных камерах непрерывного действия, обогреваемых горячим воздухом (рис. IV.17).

Кипы НК рольгангом *7* подают со склада к гидравлическим ножам *6* вертикального типа и режут на шесть частей. Рольгангом *5* разрезанные куски НК подают на подвесной люлечный конвейер

2 и далее через входное отверстие 3 в разогревательную камеру 1. Трасса конвейера располагается в камере в несколько ярусов. Разогретые куски проходят всю камеру и сбрасываются на ленточный транспортер 9 для последующей их переработки. Продолжительность разогрева в камере зависит от температуры в ней и закристаллизованности каучука. Продолжительность разогрева натурального каучука при 100 °С составляет 4—6 ч, а хлоропренового при 60—70 °С — около 6—8 ч.

Брикеты и кипы каучуков режут специальными ножами различной конструкции. Большие типы НК обычно режут на верти-

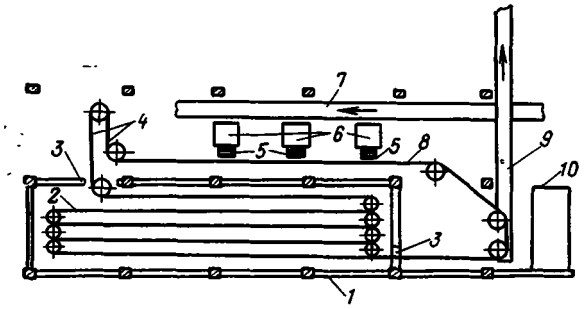


Рис. IV.17. Воздушная камера непрерывного действия для декристаллизации НК (план):

1 — теплоизолирующие стенки камеры; *2* — подвесной конвейер; *3* — входной и выходной проемы для конвейера; *4* — натяжная станция конвейера; *5, 7* — рольганги; *6* — вертикальные ножи для резки каучука; *8* — наружная ветвь конвейера; *9* — отборочный ленточный транспортер; *10* — помещение для установки вентиляторов, создающих тепловую завесу.

кальных или горизонтальных машинах с гидравлическим приводом. В некоторых случаях такие машины имеют многолучевые головки, в которых закреплено несколько радиально расположенных лезвий. Машины с такими головками разрезают кипу каучука одновременно на 6; 8 или 10 кусков. Усилие, создаваемое ножом, достигает 1000 кН.

Для резки брикетов и рулонов синтетических каучуков широко применяют дисковые ножи. Такие ножи имеют до четырех режущих дисковых устройств. Мощность привода ножей достигает 14 кВт.

Для облегчения последующей развески каучуков брикеты и рулоны синтетического каучука режут на куски определенных формы и массы. В этом случае агрегаты из нескольких ножей оборудуют специальными закрепляющими и поворотными механизмами, фиксирующими положение брикета или его частей при подаче на резку. Например брикет бутадиен-стирольного каучука размером 205×460×815 мм режут: на куски по 5 кг размером 200×450×135 мм, на куски по 2 кг размером 200×135×90 мм и на куски по 0,2 кг размером 130×90×40 мм.

В настоящее время стандартный малайзийский натуральный каучук выпускают в виде брикетов, завернутых в полиэтиленовую пленку и удобных для резки.

ТЕХНИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПЛАСТИКАЦИИ КАУЧУКА

Выбор способа и оборудования для пластикации каучуков и технологические условия их обработки зависят от природы каучука, назначения резиновых изделий и необходимой производительности процесса.

Некоторые каучуки с целью пластикации подвергаются воздействию тепла и кислорода воздуха (термопластикация), но большинство способов основано на активном воздействии механической энергии (механическая пластикация).

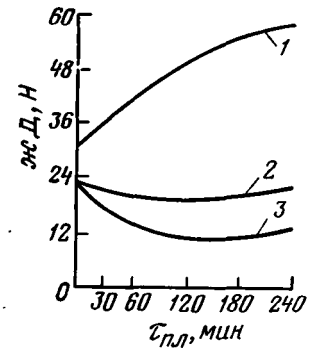


Рис. IV.18. Зависимость жесткости *ЖД* бутадиен-нитрильных каучуков от продолжительности термопластикации $\tau_{пл}$ при 140 °С:
1 — СКН-40; *2* — СКН-26; *3* — СКН-18.

Механическая пластикация каучуков может проводиться в червячных, роторных и валковых машинах. Часто процесс пластикации, особенно для синтетического изопренового каучука и полихлоропрена, совмещается с процессом смешения.

Термопластикация каучуков. Уменьшить вязкость некоторых каучуков и увеличить их пластичность возможно в результате термоокислительной деструкции при повышенной температуре в присутствии кислорода воздуха, которая получила название *термопластикации.* При правильном выборе оптимальных температуры и давления воздуха процессы деструкции могут преобладать над структурированием. Направление процесса в значительной степени определяется природой полимера (рис. IV.18).

В осиовном термопластикации подвергают жесткие высокомолекулярные (нерегулярного строения) бутадиен-стирольные каучуки СКС-10, СКС-30 и др. Процесс проводят в котлах при 120—140 °С и давлении воздуха 0,25—0,30 МПа. Каучук раскладывают в виде узких полосок на металлические противни, помещаемые в котел. При термопластикации происходят глубокое окислеиие и деструкция полимера с увеличением содержания низкомолекулярных фракций, в то время как при механической пластикации наблюдается разрыв наиболее длинных молекул преимущественно в средней части, причем содержание низкомолекулярной фракции не увеличивается (табл. IV.2).

При увеличении содержания низкомолекулярных фракций в каучуке понижаются эластические и прочностные свойства вулка-

Таблица IV.2. **Изменение молекулярной массы бутадиен-стирольного каучука СКС-30 при его механической и термоокислительной пластикации**

Фракция	Молекулярная масса фракции ($1 \cdot 10^6$)	Содержание фракций, %		
		непластицированный полимер	пластицированный на вальцах полимер	термопластицированный полимер
Нерастворимая	Более 1	24	—	—
1	1—0,8	14	—	4,2
2	0,5—0,4	25	—	16,0
3	0,3—0,2	12	65,2	54,0
4	0,2—0,12	7	17,0	—
5	0,2—0,08	7	10,5	—
6	Ниже 0,08	11	7,3	25,8

низатов, поэтому резины на основе термопластикатов уступают по свойствам резинам на основе механических пластикатов. Сужение молекулярно-массового распределения, которое наблюдается при механической пластикации, может в некоторых случаях способствовать повышению эластических свойств резин.

Пластикация каучука в червячных машинах. Червячные машины применяют для пластикации и гранулирования каучуков, а также для приготовления резиновых смесей и их формования. Все процессы в червячных машинах непрерывные.

Червячные пластикаторы являются наиболее производительным оборудованием для пластикации натурального каучука и применяются на крупных предприятиях, в большом количестве потребляющих этот каучук.

По конструкции червячные пластикаторы подразделяют на одностадийные с одним червяком и двухстадийные с двумя червяками. Цилиндры двухстадийных пластикаторов могут быть расположены друг над другом, на двух параллельных осях или последовательно на одной оси (рис. IV.19).

Червяк *6* двухстадийного пластикатора с последовательным расположением цилиндров на одной оси в зоне загрузки (задний цилиндр *5*) имеет треугольную нарезку с большим шагом у первых витков, а в зоне пластикации (передний цилиндр *4*) — нарезку в форме неравнобокой трапеции с переменным уменьшающимся шагом. Перемещая с помощью диска *15* и регулирующего винта *14* вдоль оси передний цилиндр вместе с головкой, можно изменять размер выходного отверстия для пластиката и одновременно толщину стенки трубчатой формы пластиката.

В головке *1* расположен наконечник *2*, который с помощью резьбового соединения закреплен в червяке, составляя продолжение червяка и выполняя роль дорна. Наконечник, выходящий из головки, закрепляется в подшипнике *17* на стойке *16*. Червяк вращается в роликовых опорных подшипниках *12*. Осевые усилия,

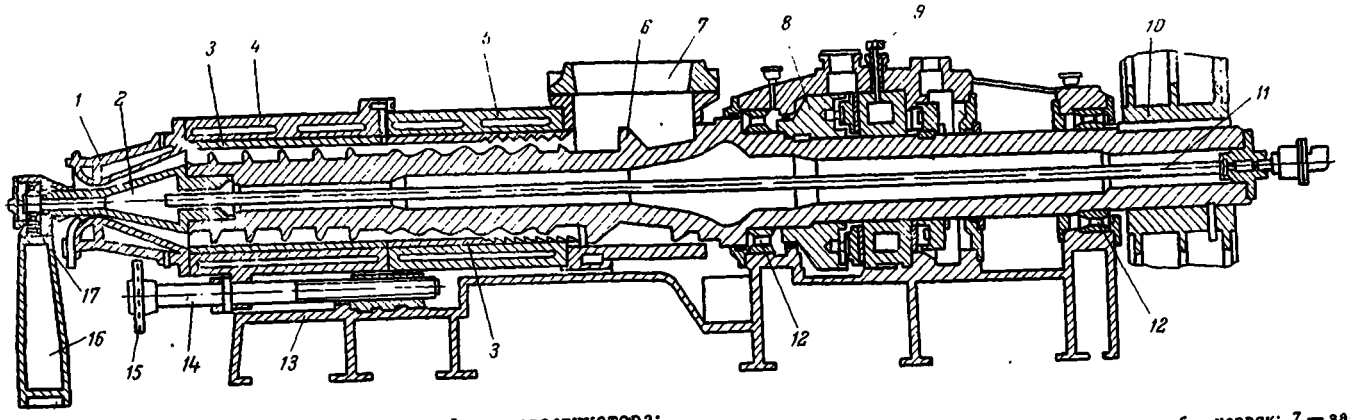


Рис. IV.19. Продольный разрез двухстадийного пластикатора:
1 — головка; *2* — наконечник червяка (дорн); *3* — стальной стакан цилиндра; *4* — передний цилиндр; *5* — задний цилиндр; *6* — червяк; *7* — загрузочная воронка; *8* — упорный подшипник; *9* — трубка для подачи охлаждающей воды в корпус упорного подшипника; *10* — большая приводная шестерня; *11* — труба для подачи пара или воды в полость червяка; *12* — роликовые опорные подшипники; *13* — станина; *14* — регулирующий винт механизма для осевого перемещения цилиндров пластикатора; *15* — диск для осевого перемещения цилиндров пластикатора; *16* — стойка выносного подшипника; *17* — выносной подшипник.

возникающие при работе червяка, воспринимаются упорным подшипником *8*.

Вращение червяку передается от большой приводной шестерни *10*, насаженной на вал червяка и находящейся в зацеплении с малой приводной шестерней, в свою очередь насаженной на выходной вал редуктора, который присоединен к электродвигателю мощностью около 500 кВт.

В процессе работы внутренняя поверхность цилиндра изнашивается быстрее других деталей, поэтому внутри цилиндров запрессовываются стальные стаканы *3*, имеющие ребристую поверхность, для более интенсивной обработки каучука. По мере износа стаканы заменяются.

Для поддержания температурного режима пластикации основные детали машины охлаждают или нагревают. Так, во внутреннюю полость червяка непрерывно подают холодную или горячую воду; отработанную воду отводят через внешнюю трубу. Полость наконечника *2*, цилиндры *4* и *5*, головку *1* и мундштук охлаждают или обогревают водой, подаваемой в рубашки. Такую же систему охлаждения имеет упорный подшипник *8*.

Машина работает в следующей последовательности. Каучук в виде кип или кусков загружают в воронку *7*, имеющую пневматический толкатель (на рисунке не показан). Нарезкой червяка в цилиндре *5* (первая зона пластикации) он захватывается и перемещается при значительном давлении к цилиндру *4*.

Пластицированный каучук выходит из кольцевого зазора между наконечником и мундштуком в виде трубы диаметром 150—200 мм с толщиной стенки 15—20 мм. На выходе трубки каучука из мундштука установлен нож, разрезающий ее в продольном направлении. Благодаря такой конструкции подшипник *17* и стойка *16* не препятствуют выходу каучука. Полученную ленту подают на охлаждающий транспортер и режут на куски. Толщину стенок трубы пластицированного каучука можно регулировать изменением кольцевого зазора между головкой и наконечником.

Постоянство заданного температурного режима в различных участках пластикатора обеспечивается автоматическими регуляторами температуры за счет регулирования подачи охлаждающей воды и греющего пара.

Пластикация каучука в червячных пластикаторах обусловлена сдвиговыми деформациями, возникающими в каучуке в осевом направлении при вращении червяка, и силами трения между каучуком и стенками цилиндра, каучуком и поверхностью червяка. Напряжение сдвига зависит от вязкости каучука, температуры, скорости сдвига, геометрии червяка, зазора между червяком и стенками цилиндра и других факторов. Скорость сдвига зависит от диаметра червяка и частоты его вращения.

Вследствие трения каучука о стенки камеры и о поверхность червяка, а также в результате внутреннего трения происходит интенсивное нагревание каучука при пластикации. Практически вся

потребляемая пластикатором энергия превращается в тепло, которое частично рассеивается в окружающую среду, а в основном уносится охлаждающей водой и напретым пластицированным каучуком.

В цилиндре червячного пластикатора с червяком диаметром 506—609 мм при частоте вращения червяка 22,5 об/мин поддерживается температура 60—70 °С, а в головке 105—115 °С. При этом за один пропуск в присутствии ускорителя пластикации получают пластикат П-1 с пластичностью 0,21—0,30. Для повышения пластичности пластикат П-1 необходимо пропустить вторично через пластикатор после его полного охлаждения. Полученный пластикат П-2 будет иметь пластичность 0,31—0,40.

Пластикация каучуков в закрытых резиносмесителях. Высокие напряжения сдвига в каучуке могут развиваться при его обработке в скоростном резиносмесителе. По сравнению с червячным пластикатором резиносмеситель имеет меньшую поверхность охлаждения, а теплообразование в нем более значительное.

Пластикацию в скоростных резиносмесителях с полным объемом камеры 250 л и частотой вращения заднего ротора 40 об/мин проводят в условиях термоокислительной деструкции, активированной механическим напряжением. Температура пластиката при выгрузке его из смесителя достигает 140—180 °С. Для получения пластиката П-1 натуральный каучук необходимо обработать в резиносмесителе в течение 8 мин без ускорителей пластикации и в течение 4—5 мин с ускорителем пластикации. Пластикат П-2 может быть получен при двукратной обработке каучука по 8 мин без ускорителя пластикации в резиносмесителе с промежуточным охлаждением или за 6—8 мин при однократной обработке с применением ускорителя пластикации. В резиносмесителях производят также пластикацию хлоропренового каучука (3—4 мин при 100 °С). В некоторых случаях пластикацию каучуков в скоростных смесителях совмещают с приготовлением резиновых смесей.

Пластикация каучука на вальцах. При небольшом расходе каучуков их пластицируют на вальцах (рис. IV.20).

Вальцы состоят из двух литых станин, установленных на фундаментной плите. В станины вмонтированы на роликовых подшипниках два полых валка из кокильного чугуна, вращающиеся с разной частотой. Рабочая поверхность валков отбелена на глубину 8—15 мм. Подшипники переднего валка могут перемещаться в направляющих станинах при помощи механизма для регулирования зазора, приводимого в движение от индивидуальных электродвигателей через двухступенчатые редукторы или вручную маховичком. Подшипники заднего валка закреплены неподвижно. Под регулирующими зазор нажимными винтами установлены предохранительные шайбы, которые при перегрузке вальцов срезаются, чем предотвращается поломка валков и других деталей. При срезании предохранительной шайбы зазор значительно увеличивается. Для контроля за зазором со стороны работающего имеются специаль-

ные указатели, а для ограничения раздвижения валков на расстояние, превышающее максимально допустимое, — концевые выключатели приводного электродвигателя. На концах рабочих поверхностей валков установлены ограничительные раздвижные стрелки, препятствующие сползанию обрабатываемого материала за пределы рабочей поверхности. Зазоры между валками и стрелками должны быть минимальными. Стрелки изготовляют из мягкого материала, чтобы не поцарапать рабочую поверхность валка. Под валками помещают выдвижной противень для сбора просыпаю-

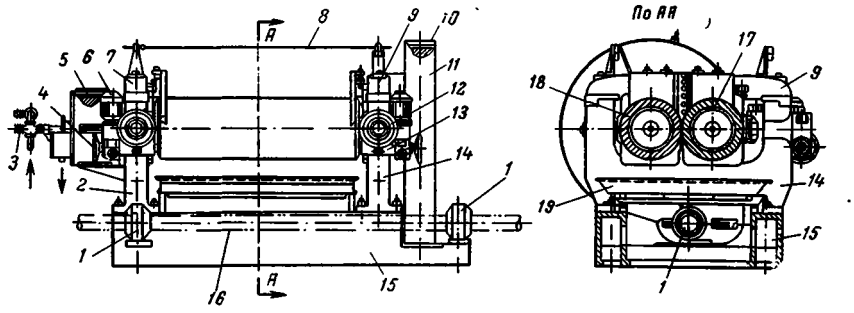


Рис. IV.20. Схема устройства вальцов:

1 — трансмиссионные ролнковые подшнпннкн; *2, 14* — правая и левая станины; *3* — коммуникации охлаждения; *4* — кожух передаточных шестерен; *5* — передаточные шестерни; *6* — электродвигатель механизма регулирования зазора; *7, 9* — правая и левая траверсы; *8* — трос механизма аварийного останова; *10* — приводные шестерни (большая и малая); *11* — кожух предохранительный; *12* — цнферблат указателя зазора; *13* — валковые подшипники; *15* — фундаментная плнта; *16* — трансмнсснонный приводной вал, *17, 18* — передний и задний валки; *19* — поддон.

щихся материалов с рабочей поверхности. Температурный режим на валках поддерживают с помощью системы водяного охлаждения (температура воды 4—25 °С) путем орошения внутренних поверхностей валков (рис. IV.21). Для поддержания необходимой эффективности охлаждения внутренние поверхности валков должны содержаться в чистоте.

Смазку валковых подшипников производят централизованно под давлением. Нижние части приводных и фрикционных шестерен, а также червячных пар погружены в масляные ванны.

Вальцы изготавливают или с групповым, или индивидуальным приводом. Применение группового привода целесообразно при наличии в процессе пиковых нагрузок, так как в этом случае снижается суммарная мощность электродвигателя, повышается коэффициент мощности электросети, сокращается занимаемая установкой площадь.

Индивидуальный привод вальцов осуществляется от электродвигателя через двухступенчатый коническо-цилиндрический редуктор на приводную шестерню заднего валка, а от последнего к переднему через фрикционные шестерни. Валки смесительных

вальцов, на которых также производят пластикацию, вращаются с фрикцией 1 : 1,08—1 : 1,17.

Безопасность работы вальцов обеспечивается автоматическим аварийным устройством, выключающим электродвигатель и включающим торможение, причем пробег валков с момента выключения не превышает $^1/_4$ оборота переднего валка. Дистанционное и автоматическое управление приводным электродвигателем и механизмом регулирования зазора производится с помощью магнитных

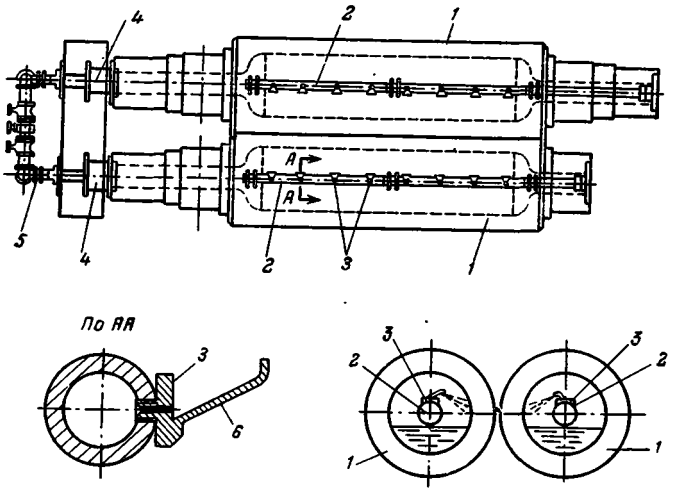


Рис. IV.21. Расположение труб во внутренней полости валков для их охлаждения: *1* — валки; *2* — трубы; *3* — сопла форсунки; *4* — воронки для слива; *5* — трубопровод для воды; *6* — отражательный козырек.

станций и панелей управления. В табл. IV.3 приведена техническая характеристика вальцов, изготовляемых в СССР.

Современные установки вальцов оснащают различными приборами контроля технологического процесса: месдозами для измерения распорных усилий между валками; регистрирующими и указывающими приборами для замера температур входящей и отработанной охлаждающей воды, рабочих поверхностей валков и резиновой смеси, валковых подшипников и др.; приборами для контроля давления воды; приборами централизованной смазки; расходомерами для воды, электроэнергии; приборами, контролирующими зазор между валками.

В зазоре между валками и перед ними (в крутящемся запасе) вследствие деформации слоев каучука с разной скоростью возникают большие напряжения сдвига, приводящие к деструкции макромолекул. Благодаря тому что область, в которой происходят сдвиговые деформации, невелика, а поверхность охлаждения валков большая, процесс можно проводить при невысокой температу-

Таблица IV.3. **Техническая характеристика вальцов, изготавливаемых в СССР**

Вальцы		Основные размеры рабочих поверхностей валков, мм			Окружные скорости валков, м/мин		Фрикция	Мощность электродвигателя кВт
		диаметр						
наименование	марка	передний	задний	длина	передний	задний		
Лабораторные	ЛБ 320 $\frac{160}{160}$	160	160	320	1,66—4,95	5,12—2,56	1:1,07 1:1,27 1:1,50	7,1—10,5
Подогревательные этажные	ПД 630 $\frac{315}{315}$	315	315	630	14,3 12,8	17,9	1:1,25 1:1,37	22
Подогревательные	ПД 800 $\frac{550}{550}$	550	550	800	28,7	37,0	1:1,29	75
То же	ПД 1500 $\frac{660}{660}$	660	660	1500	27,1	34,6	1:1,28	132
»	ПД 2130 $\frac{660}{660}$	660	660	2130	28	34,2	1:1,22	180
Рафинирующие	РФ 800 $\frac{490}{610}$	490	610	800	27,5	70,0	1:2,55	75
Дробильные	ДР 800 $\frac{400}{610}$	490	610	800	14,5	37	1:2,55	75

Примечания: 1. В обозначении марки буквы указывают назначение вальцов; первые цифры — длину рабочей поверхности; числитель дроби — диаметр переднего, а знаменатель — заднего валков. 2. Смесительно-листовальные вальцы имеют такую же маркировку, что и подогревательные (См 800 $\frac{550}{550}$; См 1500 $\frac{660}{660}$; См 2130 $\frac{660}{660}$): фрикция валков составляет 1:1,08. 3. Большинство вальцов имеет гладкую поверхность рабочей части; вальцы РФ 800 $\frac{490}{610}$ — гладкую бомбированную поверхность валков; вальцы Др 800 $\frac{490}{610}$ — рифленую поверхность валков.

ре (50—60 °С) в условиях, когда происходит механическая пластикация. При пластикации на вальцах обычно не применяют химических пластификаторов.

Приемы пластикации каучука на вальцах. Пластикацию каучука на вальцах экономически целесообразно проводить при малых масштабах производства. В начале проведения процесса холодные каучуки обладают высокой эластичностью, и втягивание их в зазор между валками затруднительно. В этом случае необходимо производить загрузку каучуков малыми порциями, при малом за-

зоре между валками и по возможности ближе к приводным зубчатым колесам. При заправке неразогретых каучуков на их обработку расходуется большое количество энергии, вследствие чего каучук и валки сильно нагреваются. Температурный режим и продолжительность пластикации устанавливаются опытным путем в зависимости от свойств исходного сырья и того, какими свойствами должен обладать полученный пластикат. Чем жестче каучук и чем ниже его температура, тем больше затрачивается механической энергии на его деформацию.

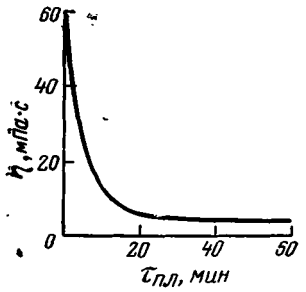


Рис. IV.22. Изменение вязкости η 1%-ного раствора НК в зависимости от продолжительности пластикации $\tau_{пл}$.

Для получения пластиката однородного качества при пластикации на вальцах применяют следующие приемы обработки:

1. Непрерывная обработка каучука сначала при небольшом зазоре (1—3 мм) в течение 3—5 мин, а затем при зазоре 5—10 мм в течение 10—15 мин.

2. Дву- или трехкратная пластикация с охлаждением пластицируемой массы между последовательными операциями.

3. «Размалывающая» пластикация — последовательные пропуски каучука через тонкий зазор (1—3 мм) с последующим охлаждением пластицируемой массы до 30—40 °С.

В слоях воздуха, окружающих поверхность каучука, происходит ионизация кислорода, что ускоряет образование перекисей и деструкцию молекул каучука, а следовательно, увеличивает пластичность и понижает вязкость растворов каучука.

Вследствие весьма интенсивного трения заднего валка о пластицируемый каучук и значительного давления в зазоре на валках образуются и накапливаются заряды статического электричества весьма высокого потенциала (от 5000 до 15 000 В). В сухом окружающем воздухе происходят разряды, проскакивают светящиеся искры; во влажном воздухе наблюдается постепенное стекание образующихся зарядов.

Наибольшее увеличение пластичности наблюдается в первые десять минут, далее она изменяется крайне медленно (рис. IV.22). Расход энергии, затрачиваемой на преодоление упругих деформаций и на механическую деструкцию макромолекул каучука, зависит от объема массы в рабочей зоне и давления в зазоре. Во время обработки каучука повышается его температура, а также уменьшаются вязкость и коэффициент трения, что приводит к снижению расходуемой энергии.

Для получения более однородного по качеству пластиката следует производить его подрезку. При загрузке каучука на вальцы необходимо следить за тем, чтобы каучук был не замороженным

(это может вызвать поломку вальцов) и не влажным, иначе ухудшается захват каучука валками; куски упругого каучука могут отскакивать от валка и травмировать рабочих.

Строго воспрещается подавать или подталкивать каучук в зазор руками.

Для получения пластиката П-1 (пластичность 0,21—0,30) натуральный каучук необходимо пластицировать около 12 мин при 50—55 °С.

Пластикат П-2 (пластичность 0,31—0,40) получают повторной пластикацией охлажденного пластиката П-1.

В некоторых случаях для получения смесей с высокой пластичностью каучук подвергают трехкратной пластикации (пластикат П-3 имеет пластичность 0,41—0,50).

На вальцах производят пластикацию бутадиен-нитрильных каучуков, которые не удается пластицировать другими методами, и хлоропренового каучука.

ГРАНУЛИРОВАНИЕ КАУЧУКОВ И РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Для облегчения дозирования натурального и синтетических каучуков их гранулируют с помощью специальных машин (грануляторов). Наиболее широко применяют грануляторы червячного типа (рис. IV.23). На станине *1* установлен рабочий цилиндр *9*, внутри которого запрессована гильза *22* из износостойкой стали. В цилиндре есть загрузочное отверстие и рубашка для подачи холодной или горячей воды. В рабочей зоне червяк *23* имеет однозаходную нарезку с переменным шагом. При такой нарезке червяка обеспечиваются хороший захват материала в загрузочной зоне и меньшее тепловыделение в рабочей зоне.

Отношение длины рабочей части червяка к диаметру равно 3,5. Зазор между гребнями червяка и вставной гильзой равен 0,45 мм.

Витки червяка имеют закаленную поверхность гребней или специальную наплавку из твердых сплавов. На конце червяка установлена сменная насадка *21*, обеспечивающая равномерную подачу каучука (или резиновой смеси) под давлением на перфорированную пластину. Насадка имеет двухзаходную нарезку с большим углом подъема винтовой линии. Зазор между насадкой червяка и перфорированной пластиной составляет 1,5—2 мм.

Для охлаждения во внутреннюю полость червяка по трубе *7* подается холодная вода. Хвостовая часть *4*, расположенная в заднем цилиндре, установлена на радиальных роликовых подшипниках *6* и снабжена упорным подшипником *2*. На хвостовую часть червяка насажена большая приводная шестерня *3*, которая входит в зацепление с шестерней редуктора привода машины. Частота вращения червяка в зависимости от размера машины 20—30 об/мин.

Над загрузочным отверстием рабочего цилиндра устанавливается воронка *8* с пневматическим толкателем (на рисунке не показан). Толкатель предназначен для обеспечения равномерной подачи каучука и предотвращения скольжения его по червяку, что повышает коэффициент полезного действия машины. Работа толкателя автоматизирована, сигнал подается фотоэлектрическим управляющим механизмом.

На конце цилиндра машины при помощи байонетного затвора закрепляется головка. В корпусе головки, являющемся продолже-

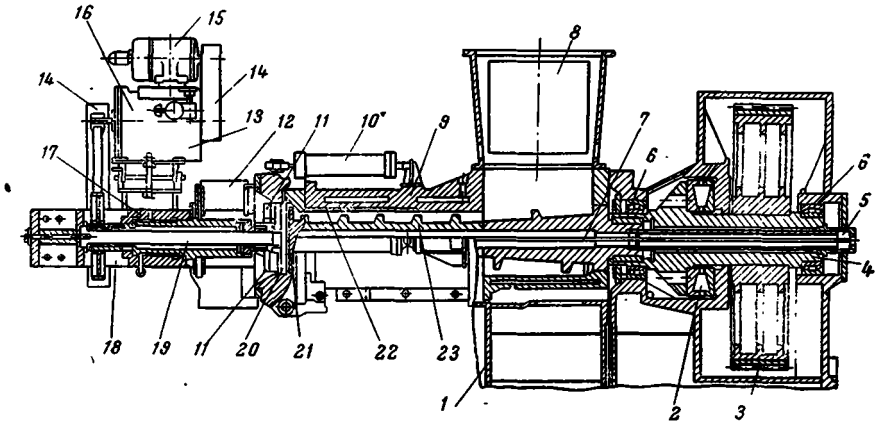


Рис. IV.23. Гранулятор червячного типа:

1 — станина; *2* — упорный подшипник; *3* — большая приводная шестерня; *4* — хвостовая часть червяка; *5* — сальниковое уплотнение; *6* — роликовый подшипник; *7* — труба; *8* — загрузочная воронка; *9* — рабочий цилиндр; *10* — пневматический цилиндр; *11* — резательные ножи; *12* — кожух для приема гранул; *13* — редуктор; *14* — ременная передача; *15* — электродвигатель; *16* — приводное устройство; *17* — головка; *18* — полый вращающийся вал; *19* — неподвижный вал; *20* — перфорированная шайба; *21* — сменная насадка; *22* — сменная гильза; *23* — червяк.

нем затвора, установлен неподвижный вал *19*, на который насажен полый вращающийся вал *18*. Вал *18* приводится во вращение от мотора *15* через шкив и редуктор *16*, связанные последовательно друг с другом ременными передачами *14*.

На конце полого вала *18*, обращенного к перфорированной пластине *20*, закреплена оправка с четырьмя стальными ножами *11*. Зазор между ножами и шайбой составляет 0,4—0,5 мм.

При продавливании через отверстия перфорированной шайбы *20* каучук срезается ножами *11*. Размер гранул зависит от частоты вращения ножей, которая может изменяться от 19 до 95 об/мин, с помощью гидравлического редуктора *13*.

Температура выходящих гранул каучука 70—150 °С. Для охлаждения и предупреждения слипания гранулы при последующем их транспортировании и хранении обрызгивают водной каолиновой суспензией, влага из которой затем испаряется. Обрызгивание гранул производится в головке *17* гранулятора.

Гранулирование натурального каучука можно совместить с пластикацией, для чего пластикатор снабжают гранулирующей головкой (рис. IV.24).

В некоторых случаях очистку каучука и резиновой смеси (стрейнирование) и гранулирование совмещают в одном процессе.

В червячных машинах для гранулирования каучуков применяют червяки диаметром от 380 до 450 мм. Производительность их соответственно составляет от 600 до 700 кг/ч.

Поточные автоматические линии для гранулирования каучуков помимо грануляторов включают устройства для охлаждения, суш-

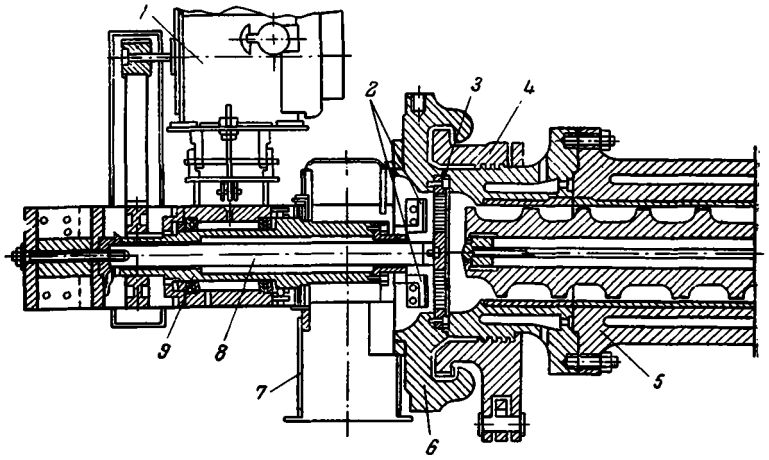


Рис. IV.24. Гранулирующая головка со штыковым затвором:

1 — привод ножей; *2* — ножи; *3* — перфорированная шайба для грануляции; *4* — подвижное кольцо байонетного затвора; *5* — корпус червячной машины; *6* — корпус головки; *7* — кожух для приема гранул; *8* — неподвижный вал; *9* — полый вращающийся вал.

ки, транспортирования и хранения гранул, а также для подачи их на ленточный транспортер для дозирования и загрузки в резиносмеситель.

Транспортирование гранул осуществляют ленточными транспортерами, элеваторами и пневмотранспортом.

Гранулы хранят в секционных составных бункерах.

В нижней части составной секционный бункер имеет многошнековый разгрузитель с приводом от электродвигателя. Сам бункер состоит из нескольких секций, каждая из которых имеет свое днище. Высота одной секции не более 1 м, а объем 1—1,2 м^3. По бокам секции расположены пневматические цилиндры, а на фронтальной части — сигнализаторы уровня и автоматическая аппаратура управления (соленоидный клапан, редуктор, воздушный фильтр и др.). Днище этой секции представляет собой сплошную пластину, выдвигаемую двумя поршнями пневматических цилиндров. Секции бункера заполняются автоматически в следующей по-

следовательности: при выгрузке из нижней секции сигнализатор ее уровня дает импульс соленоидному клапану, который затем подает сжатый воздух в пневматические цилиндры расположенной выше секции. Поршни цилиндров выдвигают днище, и гранулы каучука пересыпаются в опорожненную секцию. Последующие секции срабатывают аналогично. В процессе работы гранулы пересыпаются из одной секции в другую.

Применение бункеров такой сложной конструкции объясняется необходимостью предупреждения слипания гранул под действием собственного веса.

Масса гранул в каждой секции при хранении в течение 2 ч не должна превышать 800—900 кг, а при хранении в течение 6 ч — 600 кг.

Взамен ленточных транспортеров для сушки гранул и секционных бункеров для их хранения используют наклонные вращающиеся барабаны, в которых происходит меньшее слипание гранул. Барабаны имеют продольно направленные изогнутые ребра для захвата и подъема гранул, а также винтообразные ребра для продольного передвижения гранул. Наиболее распространены барабанные бункера диаметром 1,8 м и длиной 9 м.

Каучуки и резиновые смеси целесообразно гранулировать на тех предприятиях, где используется небольшой ассортимент каучуков и резиновых смесей при больших объемах производства, например в шинной промышленности.

Литература

Догадкин Б. А. Химия эластомеров. М., «Химия», 1972. 391 с.

Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекуляриых соединиений. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Химия», 1971. 364 с.

Андрашников Б. И. Автоматизация процессов приготовления резиновых смесей. М., «Химия», 1969. 224 с.

Андрашников Б. И. Механизация и автоматизация в производствах шин и резиновых технических изделий. М., «Химия», 1972. 512 с.

Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичёв В. П. Физико-химические осиовы получения, переработки и применения эластомеров. М., «Химия», 1976. 368 с.

Торнер Р. В. Основные процессы переработки полимеров. М., «Химия», 1972. 456 с.

Бекин И. Г., Шанин Н. П. Оборудование заводов резиновой промышленности. Л., «Химия», 1969. 376 с.

Машины и аппараты резинового производства. Под ред. Д. М. Барскова, М., «Химия», 1975. 600 с.

Поддубный И. Я. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 6, с. 638—650.

Гринберг А. А., Федюкин Д. Л. Механохимия процессов пластикации каучука и смешения каучука с сажей. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 60 с.

Приклонская Н. В., Скачков А. С. Скоростные методы приготовления смесей. М., Госхимиздат, 1963. 420 с.

Красовский В. Н., Воскресенский А. М. Сборник примеров и задач по технологии переработки полимеров. Минск, «Высшая школа», 1975. 320 с.

Глава 17

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ (СМЕШЕНИЕ)

Резиновая смесь является сложной многокомпонентной системой, в состав которой входят каучуки и различные ингредиенты, равномерно распределенные в массе каучука. Для получения резиновых смесей каучук и ингредиенты смешивают до образования однородной массы.

В процессе смешения система с упорядоченным расположением ингредиентов превращается в систему с неупорядоченным, статистически случайным распределением.

Простое смешение рассматривается как процесс, в результате которого происходит только изменение первоначального распределения компонентов в объеме. При простом смешении энтропия системы возрастает; при этом физическое состояние компонентов не изменяется.

Большинство порошкообразных ингредиентов, особенно технический углерод, вводят в смесь в виде более или меиее крупных агломератов, поэтому процесс смешения сопровождается диспергированием (измельчением) этих компонентов.

Процесс смешения включает несколько этапов: измельчение твердых компонентов; введение компонентов в каучук; диспергирование агломератов; смешение.

Механизм смешения компонентов можно рассматривать как деформацию многокомпонентной системы, в результате которой уменьшается толщина полос (слоев) смешиваемых материалов и увеличивается поверхность контакта между ними. Сдвиговые деформации в системе при смешении должны происходить до тех пор, пока толщина слоев не станет достаточно малой, т. е. в предельном случае не достигнет размера частиц диспергируемой фазы.

Деформация сдвига условной двухкомпонентной системы между плоскопараллельными стенками, одна из которых является неподвижной, а вторая перемещается параллельно первой с постоянной скоростью u на расстояние l (рис. IV.25) выражается как $\gamma = l/h_0 = \operatorname{ctg}\varphi$, а скорость сдвига $\dot{\gamma} = l/\tau h_0 = u/h_0$.

Уменьшение толщины r слоев и увеличение поверхности раздела между компонентами s будут зависеть от деформацни сдвига

$r = r_0 \sin\varphi$; $s = s_0 r_0 / r$ (где s_0 и s — начальная и конечная после деформации сдвига поверхность раздела между компонентами). Общая деформация сдвига будет равна произведению скорости сдвига и продолжительности смешения.

Для реальных резиновых смесей, приготовленных в резиносмесителе, при условии достаточного диспергирования оптимальная деформация сдвига, необходимая для получения резин с высокими физико-механическими свойствами, составляет 1400—1600. Для обеспечения более равномерного распределения компонентов в смеси необходимо периодически изменять направление деформации сдвига, что будет способствовать усреднению содержания компонентов во всем объеме смеси.

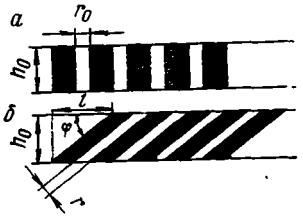


Рис. IV.25. Толщина слоев условной двухкомпонентной системы до (*а*) и после (*б*) деформации вследствие сдвига:

r_0 — толщина полосы до деформации; h_0 — расстояние между верхней и нижней плоскостями.

Диспергирование ингредиентов в полимере происходит в результате воздействия на частицы диспергируемой фазы напряжений сдвига, возникающих вследствие существования относительного движения в системе полимер — частица. Увеличение напряжений сдвига всегда способствует интенсификации диспергирования. Для каждой системы существует свое критическое напряжение сдвига, ниже которого оно не происходит. При недостаточном диспергировании могут ухудшиться свойства вулканизатов.

Для того чтобы получить вулканизаты с хорошими свойствами из резиновых смесей, имеющих низкую вязкость, когда напряжения сдвига незначительны, необходимо увеличить продолжительность смешения, т. е. деформацию сдвига (рис. IV.26). При увеличении пластичности каучука(при снижении вязкости) оптимальная деформация сдвига увеличивается до 2300—2600.

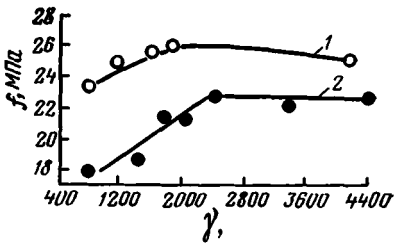


Рис. IV.26. Зависимость прочности при растяжении f вулканизатов от деформации сдвига γ при смешении резиновых смесей на основе НК с пластичностью 0,53 (кривая *1*) и 0,75 (кривая *2*).

Процесс смешения каучука с ингредиентами сопровождается рядом физико-химических и химических явлений, которые существенно влияют на состояние смеси и само смешение.

При смешении происходит диффузия и растворение некоторых компонентов в смеси, что приводит, с одной стороны, к более равномерному их распределению, а с другой (особенно при введении пластификаторов), — к существенному уменьшению вязкости, снижению напряжений сдвига и изменению других реологических ха-

рактеристик смеси. В случае введения некоторых порошкообразных нерастворимых в каучуке ингредиентов (технического углерода) возможно существенное увеличение вязкости смеси вследствие образования прочной саже-каучуковой структуры (саже-каучуковый гель), гидродинамических эффектов и главным образом в результате адсорбции каучуков на поверхности частиц наполнителей, а также хемосорбции, активированной механическими напряжениями.

При смешении в результате действия возникающих напряжений сдвига происходят механохимические процессы: деструкция полимера, сопровождающаяся снижением его вязкости (пластикация), и активация взаимодействия полимера с наполнителем, сопровождающаяся увеличением вязкости.

В процессе смешения резиновая смесь вследствие внутреннего трения интенсивно разогревается, что приводит к снижению вязкости смеси и уменьшению напряжений сдвига, ускорению термоокислительных процессов, а также к преждевременной вулканизации смеси.

Действие различных факторов, определяющих процесс смешения, часто оказывается взаимно противоположным, поэтому выбирать режим смешения следует в соответствии с применяемым оборудованием, учитывая состав резиновой смеси, требования, предъявляемые к качеству смеси, и экономические показатели процесса смешения.

Для получения резиновой смеси высокого качества необходимо в процессе смешения: обеспечить деформацию и напряжение сдвига, достаточные для смешения и диспергирования, но не приводящие к перепластикации смеси; определить оптимальные температурные условия процесса, от которых зависят напряжения сдвига, расход энергии при смешении, термоокислительная деструкция каучука и подвулканизация резиновой смеси, а также обеспечить высокую интенсивность процесса, определяющую производительность труда.

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Качество резиновой смеси характеризуется равномерностью распределения компонентов в ее объеме. Равномерность распределения оценивают с помощью статистических методов по изменению концентрации диспергируемого ингредиента в пробах образцов, взятых из различных частей смеси, а качество диспергирования — по содержанию и размерам агломератов плохо диспергированных компонентов, наблюдаемых в поле зрения оптического микроскопа.

Такие способы определения очень трудоемки и проводятся в основном для специальных научных исследований.

В большинстве случаев качество смесей определяют не по равномерности распределения одного или нескольких компонентов, а

по изменению показателей физических или механических свойств сырой смеси или ее вулканизатов при сравнении их с эталонами или средними статистическими результатами. Наиболее часто качество смеси оценивают экспресс-методом по плотности смеси, «кольцевому модулю», пластичности, изменению модуля сдвига. Качество смеси можно также охарактеризовать по свойствам вулканизатов: по прочности при растяжении, относительному и остаточному удлинениям, твердости и другим факторам, а также по разбросу показателей (дисперсии) при испытании.

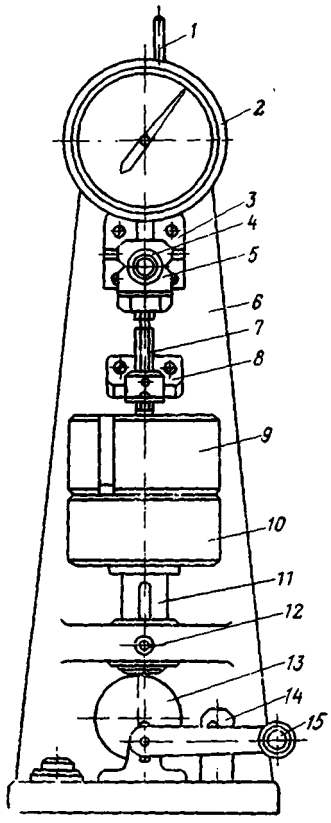


Рис. IV.27. Циферблатный прибор для определения «кольцевого модуля» резин:
1 — шток; *2* — указатель; *3, 8* — кроштейны; *4, 5* — полуцилиндры; *6* — станина; *7* — подвеска; *9, 10* — съемные грузы; *11* — подъемный стол; *12* — направляющий штифт; *13* — эксцентрик; *14* — фиксатор; *15* — рычаг эксцентрика.

При экспресс-контроле качества резиновых смесей в процессе производства плотность смеси определяют погружением образцов в водные (или спиртовые) растворы различной плотности.

Для резин, имеющих высокие напряжения при удлинениях, качество смеси оценивают, в основном по «кольцевому модулю», растяжимости образца стандартных размеров в форме кольца, свулканизованного в спецнальной форме, в течение короткого времени при высоких температурах (2 мин при 180°С).

На рис. IV.27 показан циферблатный прибор для определения «кольцевого модуля» резин. Прибор устанавливают и проверяют по уровню, закрепленному на станине.

Поворотом рукоятки эксцентрика *15* подвеску с грузом поднимают в крайнее верхнее положение. При сомкнутых полуцилиндрах *4* и *5* стрелка указателя *2* должна стоять на «нуле». В противном случае поворотом винта (на рисунке не показан) стрелку устанавливают на нулевое деление шкалы.

В зависимости от требуемых условий устанавливают съемные грузы 30 или 60 Н.

На сомкнутые полуцилиндры надевают до упора испытуемый образец, затем плавным поворотом рукоятки эксцентрика в обратную сторону опускают подъемный стол *11*. При этом подвеска с грузом опускается и растягивает образец.

После установленного времени по шкале указателя определяют растяжение образца (мм).

Повторным плавным подъемом грузов до верхнего упора фиксатора *14* подвеску разгружают, а по шкале определяют остаточную деформацию. Затем подвеску поднимают до плотного соприкосновения полуцилиндров и испытанный образец снимают. Для проведения испытаний на циферблатном приборе применяют образцы, внешний диаметр которых равен 25±0,2 мм, а внутренний — 10±0,2 мм; толщина образца составляет 6±0,1 мм.

Полученные значения деформации кольца под нагрузкой и остаточной деформации после снятия нагрузки сравнивают с нормами, установленными для данной резиновой смеси.

Достаточно быстро определить качество смеси можно испытанием образцов на реометре типа «Монсанто» при высокой температуре (180—200 °С). С помощью этого прибора можно установить вязкость смеси, продолжительность подвулканизации, скорость вулканизации и модуль сдвига, характеризующий свойства вулканизата. Полученные значения сравнивают с нормами, установленными для данной смеси.

Качество смесей оценивают по пластичности, вязкости по Муни, продолжительности преждевременной вулканизации и модулю сдвига, определенному на реометре «Монсанто».

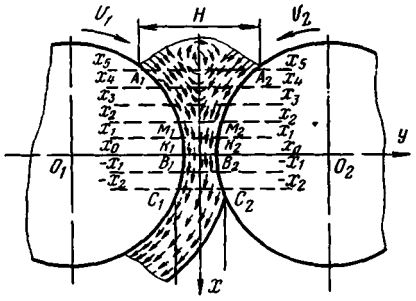
СМЕШЕНИЕ НА ВАЛЬЦАХ

В современной технологии для приготовления резиновых смесей вальцы используют ограниченно. Они находят применение на предприятиях с малым объемом производства, с большим ассортиментом изделий, для приготовления смесей на основе некоторых каучуков специального назначения (фторкаучуков, акрилатных каучуков и др.), а также для приготовления резиновых смесей с волокнистыми наполнителями.

Для получения резиновой смеси на вальцах каучук и другие ингредиенты загружают на валки, которые вращаются по направлению к зазору между ними. Слои каучука, соприкасающиеся с поверхностью валков, за счет сил адгезии и трения затягиваются в зазор между валками со скоростью, соответствующей окружной скорости валков. Каждый следующий слой каучука или резиновой смеси, соприкасающийся с предыдущим слоем, за счет когезионных сил также увлекается в зазор вальцов, но со скоростью, постепенно уменьшающейся по мере удаления этого слоя от поверхности валков (рис. IV.28). Таким образом, в пространстве над зазором на поверхности каждого из двух валков всегда имеется «запас» каучука или резиновой смеси, скорость движения слоев в котором постепенно убывает по мере удаления их от поверхности соответствующего валка (рис. IV.29). На некотором расстоянии (сечение X_2X_2) от минимального зазора (сечение X_0X_0) слои материала встречаются, и часть смеси, не проходящая в зазор, начинает выталкиваться обратно из межвалкового клина, образуя противоток, «вращающийся запас», а слои материала, прилегающие к поверхности валков, затягиваются в зазор.

Это наблюдается лишь в том случае, когда силы трения, увлекающие смесь в зазор, превосходят когезионную прочность и силу внутреннего трения смеси.

В зоне «вращающегося запаса» наблюдаются наибольшие деформации сдвига, возникающие в резиновой смеси, а следовательно, и наибольшие напряжения сдвига, что обусловливает наиболее интенсивное смешение. Напряжение сдвига зависит главным образом от вязкости резиновой смеси при температуре смешения и скорости деформации.



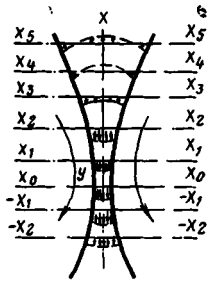


Рис. IV.28. Течение резиновой смеси между валками вальцов.

Рис. IV.29. Линии скорости течения резиновой смеси в зазоре вальцов при одинаковых окружных скоростях валков.

Область деформации резиновой смеси между валками имеет две зоны — зону отставания (зона $A_1M_1M_2A_2$ от сечения X_2X_2 до X_5X_5 на рис. IV.28 и IV.29) и зону опережения (от сечения X_2X_2 до $-X_2-X_2$).

После прохождения смеси через узкую часть зазора (сечение X_0X_0) происходит ее усадка вследствие высокоэластической составляющей деформации. Для того чтобы смесь прочно удерживалась на переднем валке, высокоэластическая составляющая деформации смеси должна превышать значение, соответствующее разности между значениями скорости течения смеси в зазоре и окружной скорости валков. В противном случае смесь свисает над зазором валков и не охватывает переднего валка; наблюдается так называемое «шубление». При недостаточной высокоэластической составляющей деформации возможно отставание смеси от переднего валка перед запасом над зазором. Этому способствует также малое значение силы трения смеси о поверхность валка и противоток запаса смеси над зазором. Отставание резиновой смеси от переднего валка, обусловленное недостаточной высокоэластической составляющей деформации, зависит в основном от свойств применяемого каучука и ингредиентов резиновой смеси, а также от условий технологической обработки смеси (фрикции и зазора между валками, температуры смеси и валков, окружной скорости валков и др.).

В реальных валковых машинах скорости валков несколько различны ($V_1 \neq V_2$), что обеспечивает дополнительное увеличение деформаций сдвига в зазоре между валками. Дополнительная деформация сдвига зависит от фрикции валков, расстояния между валками δ и характеризуется градиентом скорости $\left(\text{grad} = \frac{V_1 - V}{\delta}\right)$ здесь V_1 и V — линейные скорости валков. Так для вальцов с фрикцией $f = 1 : 2{,}55$ (см. табл. IV.3) при $\delta = 0{,}001$ м градиент скорости равен $\text{grad} = \frac{1{,}08 - 0{,}46}{0{,}001} = 620$ с$^{-1}$, а при $\delta = 0{,}01$ он составляет $\text{grad} = \frac{1{,}08 - 0{,}46}{0{,}01} = 62$ с$^{-1}$. Чем меньше зазор между валками, тем больше деформация сдвига.

В результате внутреннего трения в зоне наибольшей деформации сдвига существенно повышается температура резиновой смеси. После выхода из зоны деформации температура смеси снижается за счет теплоотдачи в окружающую среду и охлаждения валков водой, причем при очень большой фрикции и малом зазоре перепад температур может составлять более 30 °С (рис. IV.30). Изменяя температуру, можно улучшить обработку смесей на вальцах. Так, в случае отрыва малонаполненной смеси от поверхности переднего валка вследствие недостаточной высокоэластической деформации необходимо понизить температуру обработки, а при отрыве сильнонаполненной смеси, когда уменьшение высокоэластической составляющей определяется заторможенностью релаксационных процессов, наоборот, повысить ее.

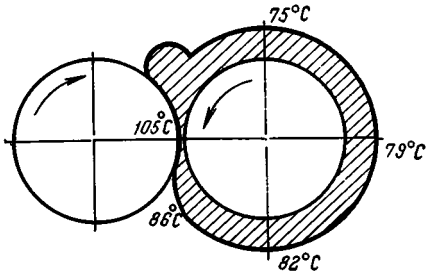


Рис. IV.30. Распределение температуры резиновой смеси при смешении на вальцах.

При смешении на вальцах ингредиенты внедряются в слой вращающегося запаса смеси, прилегающего к заднему валку вальцов, и поэтому концентрация ингредиентов всегда больше в поверхностном слое смеси, находящейся на переднем валке.

Режим смешения и оптимальный объем единовременной загрузки* устанавливают в зависимости от состава смеси, свойств и физического состояния загружаемых материалов.

Температуру смеси при смешении на вальцах устанавливают в зависимости от свойств смеси; она не должна превышать температуру, при которой происходит активация вулканизующей груп-

* Объем единовременной загрузки V_0 определяют по эмпирической (ориентировочной) формулы: $V_0 = 65DL$ (где D — диаметр рабочей поверхности валка, м; L — длина рабочей поверхности валка, м).

пы. Температуру заднего валка целесообразно поддерживать не выше 70—75 °С, а переднего не выше 45—55 °С. Температуру смеси и рабочих поверхностей валков контролируют чаще всего игольчатой и лучковой термопарами.

Очень часто каучуки и регенерат загружают на вальцы при малом зазоре между валками, который затем увеличивают.

Для повышения эффективности смешения необходимо: более равномерно распределять загружаемые сыпучие и жидкие ингредиенты по всей длине переднего валка;

производить более частую подрезку смеси после введения всех ингредиентов и перевертывание полотна смеси на другую сторону, смеси можно подрезать механическими ножами;

пропускать полотно смеси через дополнительный валик для воздушного охлаждения;

загружать ингредиенты, вводимые в небольших количествах, в виде паст, или так называемых композиций, которые более равномерно распределяются по всей массе смеси.

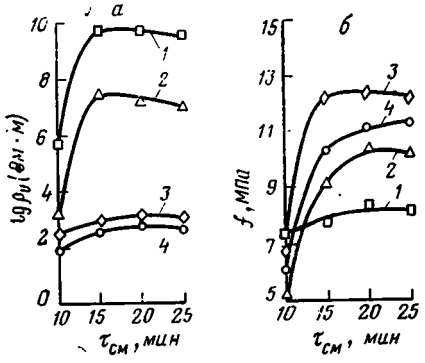


Рис. IV.31. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ρ_v (*а*) и прочности при растяжении f (*б*) от продолжительности смешения $\tau_{см}$ резиновых смесей на основе каучуков СКМС-30АРК и СКД, содержащих технический углерод марки ПМ-75, при введении наполнителя:

1 — в предварительно совмещенные каучуки; *2, 3* — в один из каучуков; *4* — поровну в каждый из каучуков.

Важное значение при смешении на вальцах имеет порядок введения компонентов. Сначала на вальцы загружают каучук и обрабатывают до тех пор, пока он не перестанет проскальзывать на валках. Если смесь содержит два каучука, как правило, на вальцы первым загружают более вязкий, к которому в дальнейшем постепенно прибавляют более мягкий. Затем в смесь последовательно вводят диспергирующие агенты (жирные кислоты), ускорители и активаторы вулканизации. Большое значение имеет порядок загрузки технического углерода и пластификаторов. Для лучшего диспергирования наполнители, как правило, загружают отдельными порциями. Так как пластификаторы снижают вязкость резиновой смеси и напряжения сдвига при ее деформации, их обычно вводят после наполнителей. Иногда для предотвращения чрезмерного увеличения жесткости смеси, расхода энергии и распорных усилий между валками пластификаторы добавляют в смеси после введения в них некоторой части наполнителей. Во избежание подвулканизации вулканизующие агенты обычно вводят в резиновую смесь в конце процесса смешения. Если вулканизующий агент плохо диспергируется в сме-

си (например, сера в бутадиен-нитрильном каучуке), то его вводят в начале процесса смешения, а ускорители вулканизации в конце.

После введения ингредиентов смесь всегда подвергают тщательной гомогенизации (подрезают, скатывают в рулоны и подают в зазор между валками в другом месте). Наиболее хорошие результаты достигаются, если рулон смеси направлен в зазор перпендикулярно валкам, т. е. концом рулона в зазор.

Изменение последовательности введения компонентов при смешении может привести к существенному изменению технологических свойств резиновой смеси и свойств вулканизатов, что наглядно видно из рис. IV.31, на котором представлены свойства резин на основе смеси каучуков СКД и СКМС-30 АРК (50 : 50) при различной последовательности введения технического углерода ПМ-75 (50 масс.). По первому способу наполнитель вводили в предварительно совмещенные каучуки, по второму и третьему способам все наполнители вводили в один из каучуков, а затем полученную маточную смесь разбавляли другим каучуком, а по четвертому способу предварительно изготавливали маточные смеси на основе каждого каучука с равным содержанием наполнителя, после чего эти маточные смеси совмещали друг с другом.

Оптимальный режим смешения определяют для каждого состава резиновой смеси и заносят в техническую документацию.

Производительность $П$ (кг/ч) вальцов при смешении, как и любой машины периодического действия, зависит от единовременной загрузки V_0 (м³) и продолжительности периода смешения τ (мин):

$$П = 60 \cdot \frac{V_0}{\tau} \rho\alpha$$

где ρ — плотность материала, кг/м³; α — коэффициент использования машинного времени, равный 0,8—0,9.

СМЕШЕНИЕ В ЗАКРЫТЫХ РЕЗИНОСМЕСИТЕЛЯХ

В настоящее время довольно широко применяют роторные закрытые смесители периодического действия, имеющие большую производительность и обеспечивающие получение смесей высокого качества благодаря механизации и автоматизации процесса. Роторные смесители безопасны в работе, кроме того, при их использовании становится возможным создание хороших санитарно-гигиенических условий труда.

Наибольшее распространение в резиновой промышленности имеют смесители (рис. IV.32) с роторами овальной формы (типа «Бенбери»), так как они обеспечивают высокое качество резиновых смесей при меньшей продолжительности их обработки. Материалы в камеру смесителя загружают через воронку, расположенную вверху, а полученные смеси выгружают через нижнее отверстие (скользящую дверцу или шарнирный затвор).

Материал обрабатывают внутри рабочей камеры двумя вращающимися навстречу друг другу роторами. Рабочая камера состоит из двух неполных цилиндров (корпусов), соединенных в одно целое двумя боковинами. В боковинах установлены четыре опорных подшипника для двух роторов, оси которых строго параллельны. Каждый ротор имеет по два гребня винтообразной формы, один из которых более длинный с углом наклона 30°; короткий винтообразный гребень имеет угол наклона 45°. Винтовые линии

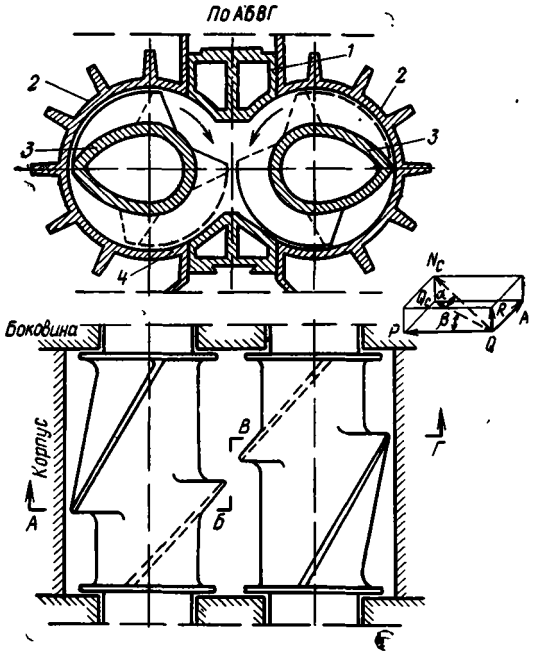


Рис. IV.32. Камера резиносмесителя с овальными роторами:
1 — верхний затвор; *2* — корпус рабочей камеры, *3* — роторы; *4* — гребень нижней разгрузочной дверцы.

расположены так, чтобы осевые силы, возникающие в гребнях, были направлены к середине камеры. Диаметры роторов по гребням на 3 мм меньше диаметра цилиндрической камеры; зазор δ между гребнем и стенкой камеры равен 1,5 мм. При износе гребней и стенок камеры зазор увеличивается, что снижает эффективность работы оборудования. Не рекомендуется допускать увеличения зазора свыше 6 мм; зазор между гребнями роторов 3 мм. Роторы имеют фрикцию 1 : 1,18. Материалы обрабатывают в четырех зазорах между гребнями роторов и неподвижными стенками камеры. Благодаря винтообразной форме гребней создается внешнее давление на обрабатываемый материал, направленное по нормали к его поверхности. Эту нормально направленную силу N_c можно разло-

жить на три составляющие: радиальную R, оказывающую давление на корпус через материал, окружную P и осевую A. Окружное усилие, деформируя материал, способствует его ламинарному истечению через зазоры, а осевое усилие вызывает местные турбулентные завихрения (перемещение материала к центру камеры), что способствует лучшему диспергированию компонентов.

При заполнении объема рабочей камеры на 53—65% гребни роторов несут избыточный материал, не прошедший через зазоры, к верхней части камеры и к верхнему затвору резиносмесителя. Здесь потоки встречаются, при этом создается давление, за счет которого верхний затвор (при недостаточном пневматическом давлении) поднимается, и материал входит в загрузочное окно, выбывая из общего процесса смешения. Чтобы избежать такого нежелательного явления, необходимо следить за пневматическим давлением на верхний затвор. Встречные потоки и пневматическое давление на верхний затвор в этой зоне обеспечивают эффективное перемешивание. Движением гребней в центральной части камеры материал перемещается вниз и в зазорах между гребнями роторов подвергается дополнительной обработке. Осевые силы от гребней создают местные турбулентные завихрения. При дальнейшем перемещении материал встречает неподвижный гребень *4* скользящей дверцы, расположенный параллельно осям роторов и имеющий контуры цилиндрической поверхности камеры. Этот гребень разделяет общий поток на два, каждый из которых направлен в соответствующий корпус камеры. В этой зоне в материале развиваются сдвиговые явления, усиливающиеся при наличии фрикции у роторов.

Таким образом, деформация каучука и резиновой смеси и соответственно смешение происходят во всем объеме материала и во всех частях камеры.

Проходные сечения в камере смесителя изменяются от 1,5—4 мм между стенкой камеры и площадкой гребня лопасти до 240 мм между валками роторов. При этом для смесителя с объемом камеры 250 л при частоте вращения роторов 40 об/мин окружные скорости отдельных точек лопасти составляют 1,2 и 0,66 м/с, что обусловливает изменение скорости сдвига в весьма больших пределах и следовательно различную интенсивность диспергирования ингредиентов в различных частях смесителя.

В основном процесс диспергирования происходит в зазоре между гребнем ротора и стенками камеры, где наблюдается наибольшая скорость сдвига.

Производительность резиносмесителя $П$ характеризуется его конструктивными и энергетическими параметрами и определяется по уравнению

$$П = \frac{b}{q} \tau n V \lambda \alpha$$

где b — коэффициент пропорциональности, равный $2{,}062 \cdot 10^{-2}$; q — удельный расход энергии, зависящий от свойств перерабатываемых материалов и конструкции

смесителя; τ — среднее сдвиговое напряжение, развивающееся в приграничном к стенке камеры слое смеси в процессе ее изготовления; n — частота вращения ротора; V — полный объем камеры смесителя; λ — безразмерный коэффициент, характеризующий степень совершенства конструкции смесительного механизма и степень заполнения камеры, равен 0,2—0,6.

Для того чтобы увеличить производительность резиносмесителей, необходимо повысить частоту вращения роторов, увеличить объемы камеры смесителя, уменьшить продолжительность подготовительных операций при смешении, а также усовершенствовать конструкцию смесителя.

Расход энергии в единицу времени (мощность) при смешении N зависит от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$), объема деформируемой смеси (V), напряжения сдвига (τ) и эффективной вязкости $\eta_{эф}$:

$$N = \tau\dot{\gamma}V; \qquad \tau = \eta_{эф}\dot{\gamma}$$

С увеличением числа оборотов ротора расход энергии в единицу времени существенно возрастает. Удельный расход энергии q, характеризующий экономичность процесса, составляет для промышленных смесителей 360—432 МДж. Практически вся энергия, подводимая на вал смесителя от электродвигателя, трансформируется в массе перерабатываемого материала в тепло, которое отводится частично с выгружаемой смесью (40—60%), а частично системой охлаждения и излучением в окружающую среду.

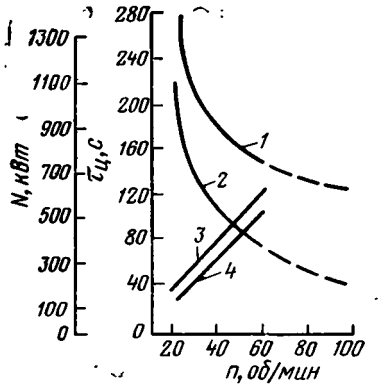


Рис. IV.33. Зависимость продолжительности цикла смешения $\tau_ц$ и мощности электродвигателя N при изготовлении резиновой смеси в резиносмесителе с объемом камеры 250 л от частоты вращения роторов n:

1 — общая продолжительность цикла смешения, *2* — продолжительность смешения при опущенном верхнем затворе; *3* — максимальная мощность двигателя в начале цикла смешения; *4* — мощность двигателя в момент перед выгрузкой смеси.

При повышении производительности резиносмесителя за счет увеличения частоты вращения ротора необходимо значительно увеличить мощность привода (рис. IV.33), что, в свою очередь, приводит к существенному повышению температуры смеси. Температуру смеси можно понизить снижением температуры хладагента, подаваемого в рубашку корпуса и в полость роторов смесителя и затворов, или увеличением расхода хладагента; все это связано с усложнением и удорожанием системы охлаждения.

Необходимая степень смешения может быть достигнута при определенной деформации сдвига. Продолжительность смешения в

зависимости от частоты вращения роторов изменяется следующим образом:

$$t_2 = \frac{n_1}{n_2} t_1$$

где t_2 — время смешения при опущенном верхнем затворе при частоте вращения ротора n_2, а t_1 — соответственно при скорости n_1.

При постоянном времени, затрачиваемом на выполнение вспомогательных операций, с увеличением скорости смешения их удельный вес в общем цикле смешения увеличивается. Для смесителей с камерой 250 л при частоте вращения роторов 40 об/мин и продолжительности смешения 120 с на выполнение вспомогательных операций затрачивается 80 с (40% от продолжительности цикла).

При дальнейшем увеличении удельного веса подготовительных операций с уменьшением продолжительности смешения за счет повышения частоты вращения ротора рентабельность процесса уменьшается, а также существенно увеличиваются затраты на внедрение быстродействующего автоматического оборудования для подачи ингредиентов в смеситель и отбора резиновых смесей.

Повысить эффективность смешения возможно, если уменьшить число подъемов верхнего затвора, что достигается, например, при одновременной подаче компонентов в смеситель и введении пластификаторов в камеру под давлением без подъема затворов.

При повышении частоты вращения роторов смесителя необходимо увеличить давление верхнего затвора на смесь, так как в этом случае общее давление в камере увеличивается.

Так как при смешении температура смеси не должна превышать определенных пределов, то интенсификация процесса смешения за счет повышения частоты вращения ротора ограниченна.

Повысить производительность смесителей возможно, увеличивая емкость смесительной камеры, что, однако, не всегда приемлемо, особенно на производствах с большим ассортиментом изделий и небольшим расходом резиновых смесей одинакового состава. При увеличении объема камеры смесителя также возникают трудности с охлаждением, так как теплообразование возрастает пропорционально объему смеси (кубу линейных размеров камеры), а поверхность камеры (и соответственно поверхность охлаждения) возрастает пропорционально квадрату линейного размера.

Производительность и качество смешения в значительной степени зависят от размеров и геометрии поверхности роторов. Применение взамен двухлопастных четырехлопастных роторов является крупным усовершенствованием в конструкции смесителей типа «Бенбери», позволяющим увеличить их производительность (примерно на 20%) и снизить удельный расход энергии при смешении (на 5—10%).

В современных смесителях привод роторов производится от электродвигателя через блок-редуктор, в котором размещены все

приводные и фрикционные зубчатые колеса. Роторы соединены с валами блок-редуктора шарнирными муфтами. Смазка всех движущихся частей производится принудительной централизованной системой под давлением с рециркуляцией масла. Отверстия для прохода роторов внутрь камеры снабжены уплотняющими устройствами специальной конструкции, основным назначением которых является предотвращение возможного распыления тонкодисперсных ингредиентов из рабочей камеры.

Техническая характеристика смесителей приведена в табл. IV.4, а конструкция смесителя с овальными роторами показана на рис. IV.34.

Таблица IV.4. **Техническая характеристика некоторых резиносмесителей, выпускаемых в СССР**

Тип резиносмесителя	Объем смесительной камеры, л		Частота вращения роторов, об/мин		Давление на смесь, МПа	Мощность электродвигателя, кВт
	свободный	рабочий (по каталогу)	передний	задний		
4,5-140 (лабораторный)	4,5	2,2	17—122	20—140	0,5—0,6	25
71-35	71	45	31	35	0,615	200
250-20	250	140	17	20	0,665	315
250-30	250	140	25,1	30	0,665	630
250-40	250	140	33,5	40	0,665	700
250-80	250	140	33,5—67	40—80	0,665	1250

Основными видами смесителей, применяемых в настоящее время, являются резиносмесители со свободным объемом камеры 250 л. Смесители, имеющие частоту вращения роторов около 20 об/мин, считаются тихоходными, а 40 об/мин — скоростными. В шинной промышленности, потребляющей большое количество резиновых смесей одинакового состава, применяют смесители с емкостью камеры 620 л при мощности привода 2—2,5 тыс. кВт и частоте вращения роторов до 32 об/мин.

Вследствие рыхлости и малой объемной массы порошкообразных ингредиентов, вводимых в резиновую смесь, общий объем ингредиентов, загружаемых в начале цикла, обычно больше объема смесительной камеры, но уменьшается по мере смешения (табл. IV.5).

Обычно стремятся, чтобы к концу цикла степень заполнения объема камеры составляла 60—80%. Свободное пространство необходимо для смешения. При избытке загружаемых исходных компонентов возможно снижение однородности смеси, так как часть ингредиентов длительное время остается в горловине загрузочной воронки и не участвует в смешении.

При недостаточной загрузке уменьшается давление на смесь, что вызывает проскальзывание и увеличение продолжительности

Таблица IV.5. **Заполнение относительного объема смесительной камеры на различных этапах смешения**

Ингредиент	Содержание, масс. ч.	Объем компонентов (масса 188 кг для смесителя со свободным объемом камеры 237 л), л	
		при загрузке*	после смешения**
Бутаднен-стирольный каучук	100	103,2	103,2
Технический углерод	60	153	32
Пластификатор	25	26,4	26,4
Оксид цинка	5	12	0,9
Противостаритель	2	5	1,6
Стеариновая кислота	1,5	4	1,6

* Общий объем компонентов 303,6 л; степень заполнения камеры 128%.
** Общий объем компонентов 165,7 л; степень заполнения камеры 70%.

смешения. Обычно степень заполнения объема смесительной камеры определяют экспериментально; она зависит от состава смеси и степени амортизации резиносмесителя. С увеличением зазора между гребнем лопасти ротора и стенкой камеры вследствие износа следует несколько увеличить объем заполнения смесительной камеры.

Для периодического процесса смешения характерно циклическое изменение теплового и энергетического режимов системы (рис. IV.35). Эти колебания вызваны прежде всего циклической подачей энергии $N\tau$ с быстрым нарастанием мощности N после загрузки ингредиентов в камеру и закрытия верхнего затвора, а затем мгновенным падением мощности после выгрузки готовой смеси. Падение мощности в процессе смешения после достижения максимального значения объясняется разогревом смеси и уменьшением эффективной вязкости с повышением температуры.

В начальный период смешения процесс необходимо вести в адиабатическом режиме до достижения определенной, оптимальной для данного полимера температуры, а затем в изотермическом режиме. Это сделать при периодическом режиме смешения не удается, так как обычно система охлаждения смесителя работает постоянно и в начале процесса смешения, когда необходим прогрев каучука, в смесителе продолжается отвод тепла, что снижает коэффициент полезного действия смесителя. Смесители с различным объемом камеры, т. е. с различным отношением поверхности охлаждения к объему смеси, вследствие неодинаковой интенсивности охлаждения отличаются друг от друга по таким показателям, как КПД и удельный расход энергии при смешении, причем для смесителей больших размеров последний меньше.

Одним из недостатков приготовления резиновых смесей в резиносмесителе является то, что готовые смеси получаются в виде бесформенных глыб. Чтобы устранить этот недостаток, роторные

смесители агрегируют с вальцами или с червячными машинами, имеющими листовальную или гранулирующую головку. Схема агрегата приведена на рис. IV.36.

Смеситель с приводом установлен на эстакаде, а непосредственно под ним (под эстакадой) — вальцы или червячная машина. Из

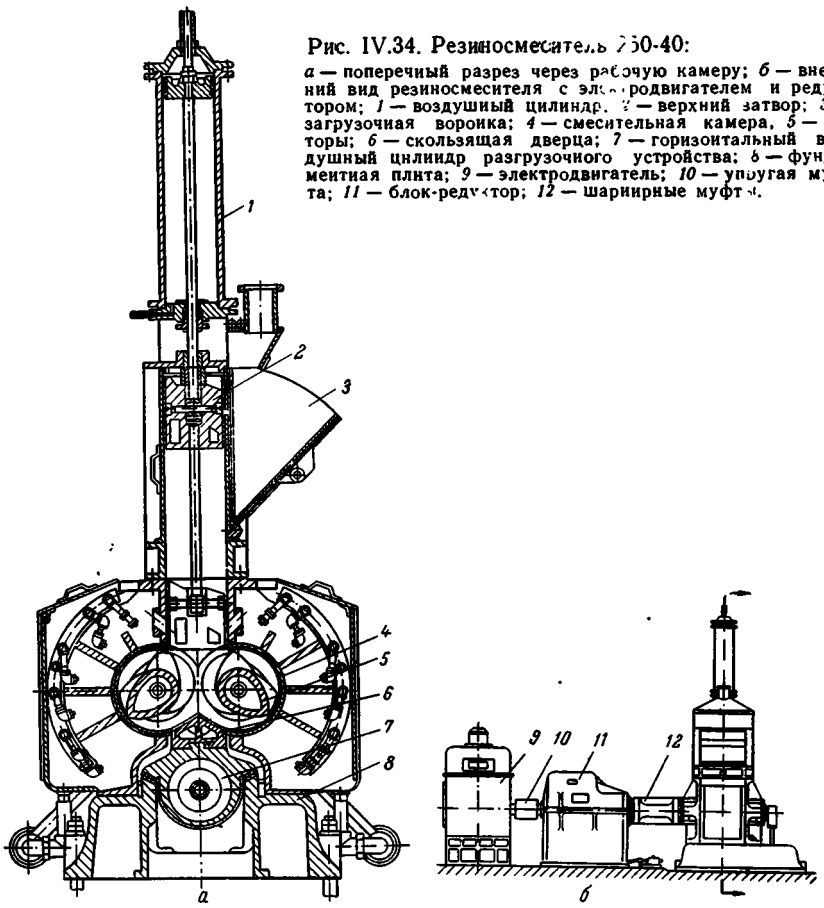


Рис. IV.34. Резиносмеситель 250-40:

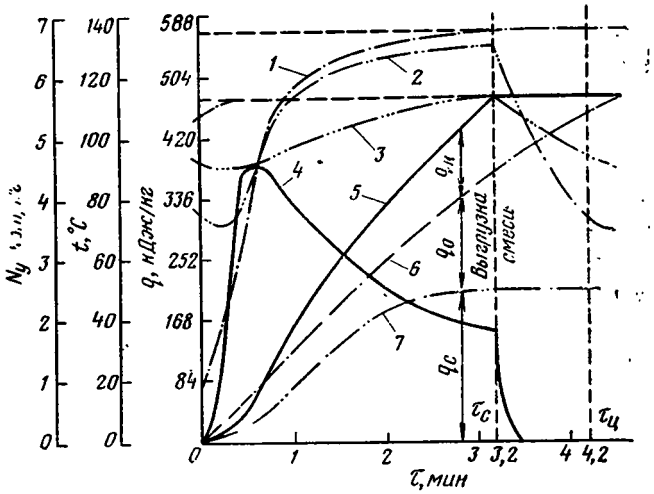
а — поперечный разрез через рабочую камеру; *б* — внешний вид резиносмесителя с электродвигателем и редуктором; *1* — воздушный цилиндр; *2* — верхний затвор; *3* — загрузочная воронка; *4* — смесительная камера, *5* — роторы; *6* — скользящая дверца; *7* — горизонтальный воздушный цилиндр разгрузочного устройства; *8* — фундаментная плита; *9* — электродвигатель; *10* — упругая муфта; *11* — блок-редуктор; *12* — шарнирные муфты.

этих машин резиновые смеси выходят в виде листов, непрерывных полос или гранул. При обработке на вальцах или в червячном смесителе происходят дополнительное смешение и диспергирование ингредиентов в смеси.

Существенным недостатком резиносмесителей является то, что при смешении в них развивается высокая температура, которая может привести к преждевременной вулканизации. Поэтому вулканизующие агенты вводят в смесь, как правило, в последний момент перед выгрузкой из смесителя или на вальцах. Резиновые

·меси, особенно на основе жестких каучуков с применением вы-
:окоактивных наполнителей, готовят в две или больше стадий.

Так как при изготовлении смесей, не содержащих серы и уско-
рителей, в случае повышения температуры до 160 °С их качество,
как правило, не ухудшается, то на первой стадии в скоростных
:месителях готовится маточная смесь, содержащая каучуки, на-
полнители, пластификаторы и некоторые другие ингредиенты, по-
:ле чего маточные смеси охлаждают. Ускорители вулканизации и
вулканизующие агенты вводят на последующих стадиях, при об-



·ис. IV.30. Диаграмма удельной мощности $N_у$ и теплового баланса периодическо-
·о процесса смешения в резиносмесителе:
— температура смеси t_c; 2 — температура резиносмесителя; 3 — энтальпия $q_к$ металлокомпо-
·укции смесительного механизма, отнесенная к единице массы смеси; 4 — удельная мощ-
·ность $N_у$; 5 — удельная энергия q, расходуемая в процессе смешения; 6 — сумма энергии q_0,
·тводимой через систему охлаждения, и энтальпии q_c (q_0+q_c); 7 — удельная энтальпия сме-
и q_c; $\tau_ц$ — общая продолжительность цикла смешения; τ_c — продолжительность смешения
·ри опущенном верхнем затворе

работке маточной смеси в тихоходных смесителях при коротких
циклах смешения. Обработка высоковязких смесей на второй ста-
дии смешения способствует улучшению первоначального дисперги-
рования ингредиентов.

Одностадийное смешение. Одностадийное смешение применяют
при изготовлении смесей на основе низковязких каучуков или сме-
сей с малоактивными наполнителями, как правило, в смесителях
с малой частотой вращения роторов (20 или 30 об/мин для смеси-
телей с объемом камеры 250 л). При таком способе смешения в
пластицированный каучук последовательно вводят ингредиенты,
причем серу добавляют в смеси обычно на листовальных вальцах
или вводят в резиносмеситль за 30 с до окончания цикла смеше-
ния. Ингредиенты, плохо диспергируемые или входящие в смесь

в малых количествах, вводят в виде маточных смесей, паст или композиций с другими ингредиентами. При одностадийном смешении необходимо строго соблюдать установленный порядок введения ингредиентов, температурный режим и следить за положением верхнего затвора в камере смесителя. Режим смешения разрабатывается опытным путем технологами совместно с работниками лаборатории, которые устанавливают контрольные показатели вулканизатов готовой смеси (плотность, кольцевой модуль, твердость).

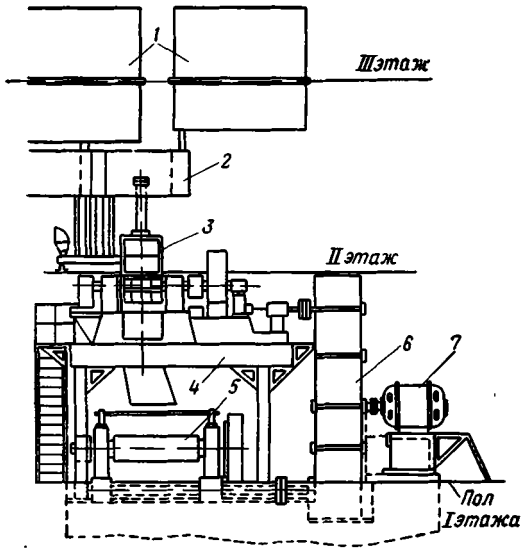


Рис. IV.36. Агрегат, состоящий из резиносмесителя и вальцов:
1 — бункера; *2* — автоматические весы; *3* — резиносмеситель; *4* — эстакада; *5* — вальцы; *6* — вертикальный редуктор; *7* — электродвигатель.

Для каждого типа смеси устанавливается индивидуальный режим смешения, однако существует определенная последовательность введения ингредиентов, которой следует в основном придерживаться при изготовлении любых смесей. Так, если в смесь входят регенерат и противостарители, их смешивают с каучуком в первую очередь. Одновременно вводят диспергирующие агенты (жирные кислоты) и другие мелкие ингредиенты (за исключением серы и ускорителей). Затем в смесь добавляют усиливающие наполнители. Так как лучшее диспергирование наблюдается в более вязкой среде, жидкие пластификаторы, снижающие вязкость резиновых смесей, вводят обычно в конце смешения каучука с усиливающими наполнителями. Для смесей на основе жестких каучуков (например, СКН) пластификаторы можно вводить до введения наполнителей. В некоторых случаях при использовании наполнителей

с малой насыпной плотностью, например технического углерода активных марок, их загружают несколькими порциями: слегка приподнимают трамбовку верхнего затвора и в зазор между трамбовкой и роторами загружают технический углерод; жидкие мягчители обычно вводят в закрытый смеситель под давлением из форсунок. При смешении верхний затвор резиносмесителя должен быть опущен и находиться под давлением сжатого воздуха. Примерный режим приготовления обкладочной смеси на основе натурального каучука в резиносмесителе 250-30 приведен ниже:

	Время от начала смешения, мин
Загрузка ингредиентов	
каучук и часть ингредиентов (ускорители, противостарители, диспергаторы, активаторы и др).	0
технический углерод марки ПМ-75 . . .	0,5
жидкие мягчители (ПН-6, спецбитумы и др.)	3,5
сера	5,5
Выгрузка смеси	6,0

Иногда целесообразно для ускорения процесса смешения вводить в резиносмеситель «затравку» — кусок ранее приготовленной

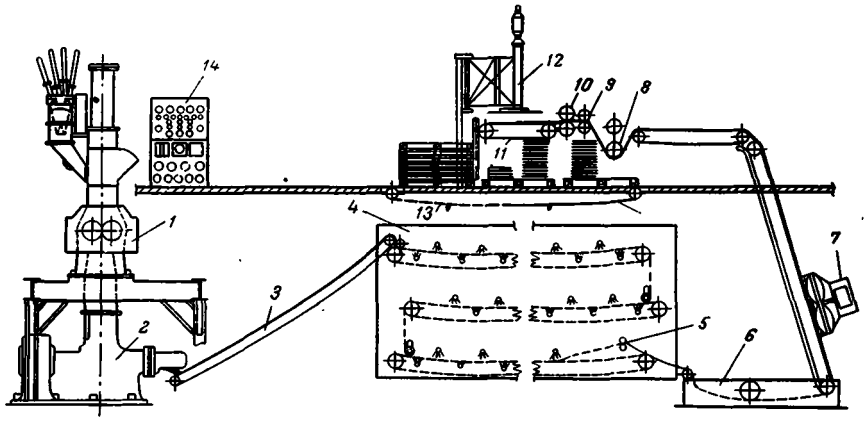


Рис. IV.37. Резиносмеситель одностадийного смешения, агрегированный с червячной машиной:

1 — резиносмеситель; *2* — червячная машина с листующей головкой; *3* — ленточный транспортер; *4* — охлаждающая камера; *5* — устройство для сдувания воды; *6* — ванна для смазки; *7* — вентилятор; *8* — компенсатор; *9* — тянущие ролики; *10* — ротационный нож; *11* — приемный транспортер; *12* — укладчик; *13* — цепной механизм, подающий поддоны; *14* — пульт управления.

смеси массой 1,5—2 кг (без серы). При одностадийном смешении для приема резиновой смеси можно использовать червячную машину с листующей головкой (рис. IV.37).

Двухстадийное смешение. Двухстадийное смешение широко применяют при использовании маточных смесей и скоростных смесителей. Приготовление маточных смесей на основе натурального каучука нередко объединяют с его пластикацией.

Двухстадийное смешение проводят или в двух скоростных резиносмесителях или в скоростном (первая стадия) и тихоходном (вторая стадия) смесителях; продолжительность смешения в каждом из резиносмесителей составляет 2—4 мин.

Принципы разработки режимов двухстадийного смешения такие же, как для одностадийного. Ниже приведен режим двухстадийного смешения обкладочной смеси на основе комбинации каучуков СКС и СКИ-3 в скоростном смесителе:

	Время от начала смешения, мин
Первая стадия (частота вращения роторов 40 об/мин)	
Загрузка ингредиентов каучуки (СКС, СКИ-3), противостарители, диспергаторы, активаторы, 5/6 частей технического углерода	0
жидкие мягчители (масло ПН-6 и др.) и остальная часть технического углерода	1
Выгрузка маточной смеси	2,5
Вторая стадия (частота вращения роторов 30 об/мин)	
Загрузка маточной смеси, ускорителей, серы, замедлителей подвулканизации	0
Выгрузка смеси	2—2,5

На второй стадии смешения процесс считают законченным при достижении определенной температуры в камере смесителя; в некоторых случаях окончание смешения определяют по количеству израсходованной энергии на один цикл. На рис. IV.38 и IV.39 показаны поточные линии двухстадийного смешения в одном и двух резиносмесителях.

Для приготовления резиновых смесей с повышенной вязкостью с большим эффектом применяют закрытые резиносмесители с овальными роторами типа «Интермикс» (рис. IV.40). Особенностью таких смесителей является конструкция взаимозацепляющихся роторов, которые имеют цилиндрическую поверхность, с одним большим винтовым выступом и двумя винтовыми выступами меньшего размера. Клиновидные лопасти одного ротора входят во впадины другого; зазор между ними равен примерно 3 мм. Окружные скорости на поверхности впадин и выступов неодинаковы, что обусловливает возникновение фрикции в зазоре между роторами и создает необходимый эффект смешения. Обработка материала происходит в основном в зазоре между роторами, а не между роторами и стенками камеры.

При такой конструкции роторов появляется возможность выполнить их менее толстостенными, что улучшает условия охлаждения. В смесителях «Интермикс» охлаждаются также боковые стенки камеры, что позволяет снизить температуру выгружаемой смеси и тем самым предотвратить опасность ее подвулканизации.

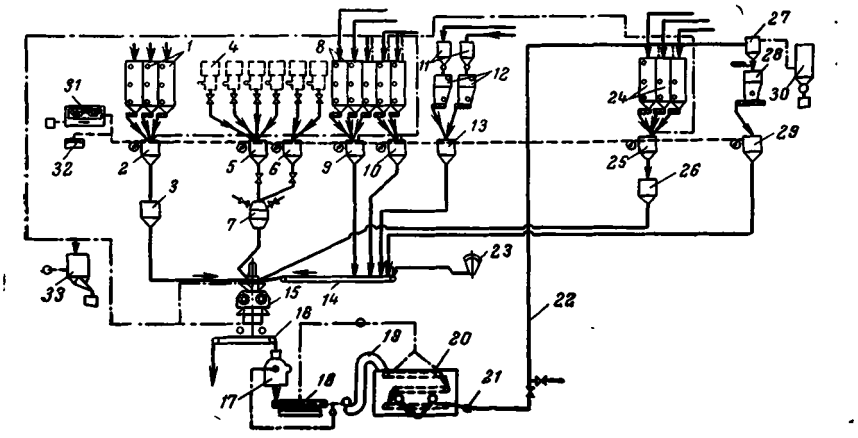


Рис. IV.38. Поточная автоматическая линия двухстадийного изготовления резиновых смесей в одном резиносмесителе:

1 — бункера для технического углерода; *2, 5, 6, 9, 10, 13, 25, 29* — автоматические весы; *3, 7, 26* — сборные емкости; *4* — емкости для пластификаторов; *8* — бункера для химикатов; *11, 27* — циклоны; *12* — расходные бункера для гранулированных каучуков; *14, 16* — загрузочный и реверсивный ленточные транспортеры; *15* — скоростной резиносмеситель; *17* — червячная машина с грануляторующей головкой; *18* — вибрационный транспортер; *19* — элеватор; *20* — холодильно-сушильная камера для гранул; *21* — приемник для гранул; *22* — гранулопровод; *23* — весы; *24* — бункера для серы и ускорителей; *28* — бункер для гранулированных маточных смесей; *30* — вакуум-установка на линии пневматического транспорта; *31, 32* — щиты автоматического и ручного управления соответственно; *33* — пылесборник.

Контроль процесса приготовления резиновых смесей в резиносмесителях. При поточном автоматизированном процессе приготовления резиновых смесей в закрытых скоростных смесителях необходимо строго соблюдать заданный режим и порядок введения ингредиентов в резиносмеситель. В процессе контролируют и автоматически регулируют температуру смешиваемых материалов, продолжительность смешения, давление сжатого воздуха, подаваемого в цилиндр верхнего и нижнего затворов, и расход охлаждающей воды.

Контроль продолжительности смешения. Процессом смешения в полностью автоматизированной системе управляют с помощью ЭВМ. Режим работы задают на перфорированных картах или другими элементами.

В полуавтоматизированных смесительных установках управление процессом в большинстве случаев производится командным электропневматическим прибором (КЭП). После опорожнения весового или промежуточного бункера подается импульс для прове-

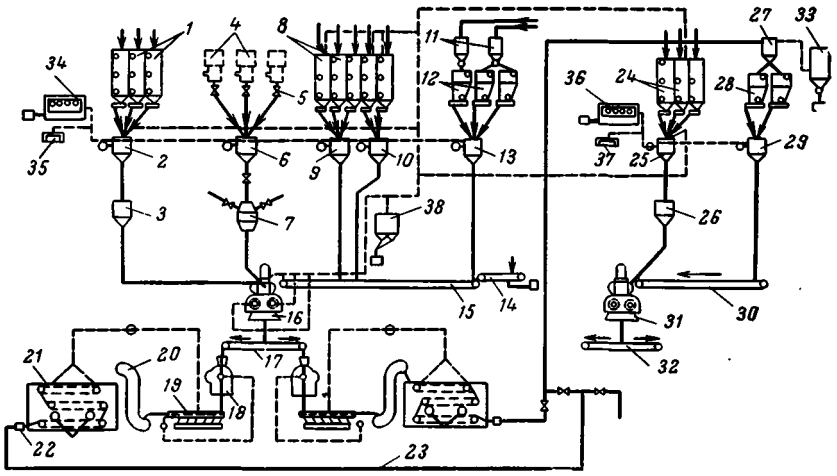


Рис. IV.39. Поточная автоматическая линия двухстадийного изготовления резиновых смесей в двух резиносмесителях:

1 — буикера для техинческого углерода; *2, 6, 9, 10, 13, 25, 29* — автоматические весы; *3, 7, 26* — сборные емкости; *4* — емкости для пластификаторов; *5* — электромагнитный вентиль; *8, 24* — буикера для сыпучих ингредиентов; *11, 27* — циклоны *12, 28* — расходные буикера для гранулированных каучуков и маточных смесей; *14* — весы; *15, 30* — загрузочные леиточные траиспортеры; *16, 31* — скоростные резиносмесители; *17, 32* — реверсивные траиспортеры; *18* — червячная машина с гранулирующей головкой; *19* — вибрационный траиспортер; *20* — элеватор; *21* — холодильно-сушильная камера; *22* — приемник для гранул; *23* — гранулопровод; *33* — вакуум-устаиовка линии пневматического траиспортера; *34, 36* — щиты автоматического управления; *35, 37* — щиты ручного управления; *38* — пылесборник.

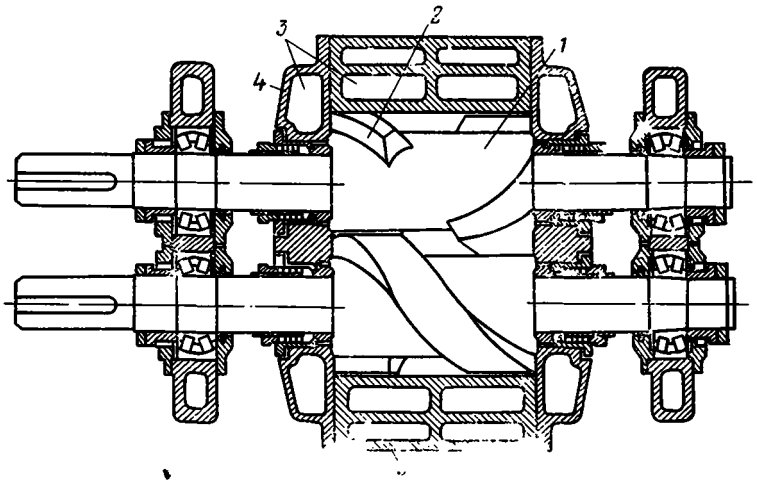


Рис. IV.40. Резиносмеситель с взаимозацепляющимися роторами (типа «Интермикс»):

1 — роторы; *2* — клиновидные лопасти; *3* — полости для охлаждения и нагревания роторов; *4* — боковины; *5* — корпус смесительной камеры

дения дозирования следующей навески материалов. Разгрузка взвешенных компонентов в резиносмеситель, загрузочный транспортер или ковш производится при подаче импульса от специального прибора, управляющего режимом смешения по времени.

В некоторых системах управление общим циклом смешения осуществляется по времени смешения и с помощью приборов, автоматически включающих разгрузочный механизм резиносмесителя, и по температуре смеси. Если температура смеси не достигла заданного значения, то разгрузка производится по импульсу от КЭП по заданному времени смешения.

Контроль температуры. При смешении материалов в резиносмесителе выделяется большое количество тепла, при этом температура смеси увеличивается. Для получения резиновых смесей высокого качества необходимо строго соблюдать установленный температурный режим, особенно при повышенных частоте вращения роторов и давлении верхнего затвора резиносмесителя, когда продолжительность смешения незначительна (1,5—2,5 мин). Для этой цели применяют контрольно-измерительные приборы, которые при достижении заданной температуры в смесительной камере подают импульс к автоматической системе управления резиносмесителем на выгрузку смесей (на открытие нижнего затвора). Температуру смеси измеряют специальной термопарой, расположенной в корпусе смесительной камеры.

Для обеспечения надежного контакта головки термопары со смесью ее устанавливают или в выступающем ребре нижнего затвора или в выступающей части верхнего затвора. При такой установке обеспечиваются более надежный контакт термопар со смесью и более точное измерение температуры.

Проведение процесса смешения согласно установленному режиму возможно при правильном выборе системы охлаждения смесителя и приборов управления, а также при обеспечении своевременного и постоянного отвода тепла от смеси. Эффективность действия систем охлаждения зависит от начальной температуры охлаждающей воды, ее расхода и перепада температуры воды на входе и выходе смесителя.

Большинство различных узлов машины охлаждают разбрызгиванием (открытым методом), при этом вода свободно стекает с охлаждаемых поверхностей. При таком методе охлаждения наиболее удобно применять дифференциальные регуляторы температуры; клапан регулятора расположен на линии подачи воды к смесителю. Расход воды на каждый участок охлаждения задается оператором с помощью вентилей. Для более точного соблюдения температурного режима очень важно следить за чистотой охлаждающих поверхностей и проводить своевременную очистку их от всяких загрязнений.

Контроль давления сжатого воздуха. Для проведения процесса смешения согласно технологическому регламенту в питающей сети необходимо создать постоянное давление сжато-

го воздуха (0,6—0,8 МПа). Давление сжатого воздуха контролируют самопишущими приборами. При неравномерном потреблении сжатого воздуха возможны кратковременные изменения давления. Для поддержания заданного давления в питающей сети устанавливают воздушный аккумулятор. Емкость аккумулятора должна быть не менее двукратного максимального секундного расхода сжатого воздуха; аккумулятор должен иметь обратный клапан, препятствующий падению давления в сети при его понижении на соседних участках.

Другие способы контроля процесса приготовления резиновых смесей. Экспериментально было установлено, что цикл смешения можно задавать не по времени и температуре, а по количеству затраченной энергии на одну заправку. В качестве контрольного и командного приборов в этом случае используют ваттметр и счетчик. По показаниям регистрирующего и указывающего ваттметра можно оценить интенсивность смешения, а также при определенных параметрах режима установить продолжительность цикла смешения. Счетчик, имеющий датчик, ограничивающий количество затрачиваемой энергии, включает разгрузочный механизм по использованию заданной энергии.

После окончания смешения контролируют качество резиновых смесей. Если контрольные показатели смесей не соответствуют заданным нормам, то такие смеси бракуют и их дальнейшее использование определяется заводской лабораторией.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ В МАШИНАХ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

При непрерывном процессе смешения в отличие от периодического не происходит резких циклических изменений мощности и температуры. Кроме того, появляется возможность использовать отводимую из зон интенсивного теплообразования энергию для предварительного нагревания ингредиентов, поступающих в зону загрузки, что позволяет значительно повысить КПД оборудования, обеспечить стационарность температурного режима смешения и получение смесей с одинаковыми свойствами, а также совмещать процессы смешения и формования резиновых смесей.

В большинстве случаев резиносмесители непрерывного действия имеют такую же конструкцию, что и машины червячного типа с одним или несколькими роторами (червяками).

Интенсивная деформация и перемешивание материалов достигаются в двухчервячных смесителях непрерывного действия, в которых червяки расположены так, что витки нарезки и перемешивающие элементы одного червяка входят в соответствующие пространства нарезки другого червяка. Червяки с переменным шагом нарезки имеют зоны с обратной нарезкой, в которых тормозится движение смеси к разгрузочному отверстию и увеличивается деформация сдвига.

На рис. IV.41 приведен двухчервячный резиносмеситель. Практическое применение для непрерывного смешения имеют одночервячные смесители типа «Трансфермикс». В этих смесителях нарезка с переменным шагом имеется не только на червяке, но и на корпусе, причем в тех местах, где на корпусе смесителя наиболее глубокая резьба, а на червяке мелкая, и наоборот. В результате этого смесь переходит с витков резьбы ротора в резьбу корпуса и т. д. При переходе смеси с одной нарезки на другую в малом зазоре между витками обеспечиваются интенсивное перемешивание и гомогенизация смеси.

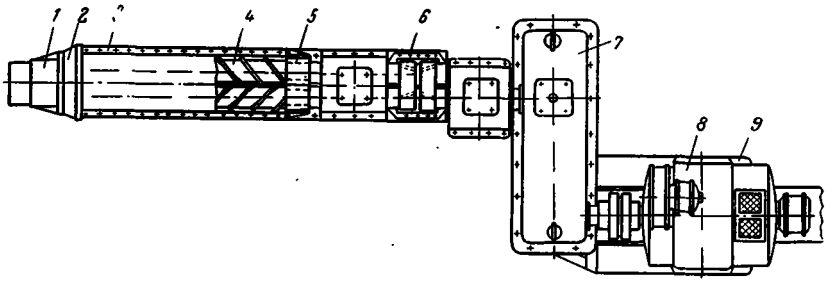


Рис. IV.41. Двухчервячный резиносмеситель:
1 — упорный подшипник; *2, 5* — радиальные подшипники; *3* — корпус; *4* — червяки; *6* — распределительная коробка; *7* — редуктор; *8* — электродвигатель; *9* — плита.

В СССР выпускают смеситель непрерывного действия РСНД-380/450-1 типа «Трансфермикс». Его производительность составляет 5—8 т/ч. Червяк с переменным диаметром (380/450 мм) имеет частоту вращения 10—40 об/мин. Корпус смесителя разделен на шесть зон регулирования температуры. Мощность электродвигателя 800 кВт. Принцип действия и схематический разрез смесителя непрерывного действия типа «Трансфермикс» представлены на рис. IV.42, *а, б*.

Существенной трудностью в организации непрерывного смешения является отсутствие надежной системы непрерывного дозирования ингредиентов. Кроме того, смесители непрерывного действия невыгодны на производствах, потребляющих резиновые смеси различного состава, так как их приходится часто перенастраивать. Они могут с успехом применяться для приема и доработки смесей из резиносмесителей периодического действия, а также для проведения второй стадии смешения.

Широко ведутся исследовательские работы по использованию для процесса смешения порошкообразных каучуков, которые легко и без больших затрат энергии могут быть смешаны с порошкообразными ингредиентами. Сыпучие композиции на основе порошкообразных каучуков хорошо формуются в червячных прессах или в литьевых машинах. Такие композиции можно перерабатывать на вальцах или в смесителях периодического и непрерывного

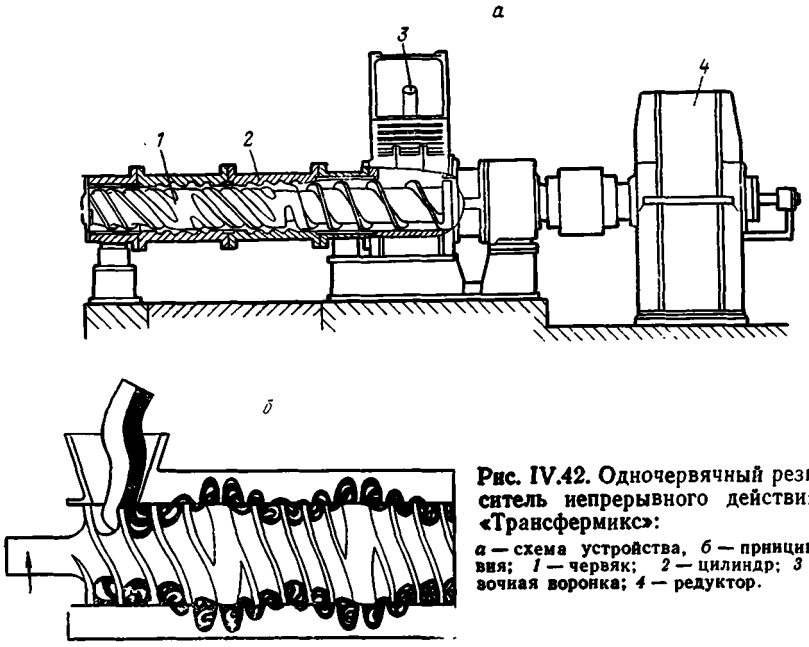


Рис. IV.42. Одночервячный резиносмеситель непрерывного действия типа «Трансфермикс»:
а — схема устройства, *б* — принцип действия; *1* — червяк; *2* — цилиндр; *3* — загрузочная воронка; *4* — редуктор.

действия. При использовании «порошковой технологии» появляется возможность автоматизировать процессы приготовления резиновых смесей, а также уменьшить затраты на их изготовление.

ОХЛАЖДЕНИЕ И ОЧИСТКА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

После смешения резиновые смеси необходимо охлаждать, так как во время хранения при повышенной температуре возможна их подвулканизация или слипание. Обычно при охлаждении листы резиновых смесей обрабатывают антиадгезивами. При наиболее простом способе охлаждения смесь, срезанную с вальцов в виде листов, загружают в ванну с водой, в которую добавляют антиадгезив. Затем заготовки извлекают из ванны, складывают в кипы и транспортируют на склад. Недостатками этого способа является необходимость применения ручного труда и плохие санитарно-гигиенические условия. Более эффективен способ охлаждения листов резиновой смеси обрызгиванием их каолиновой суспензией с последующим обдувом воздухом; листы навешивают на крючковый транспортер, помещенный в специальной душевой установке. К недостаткам такого способа охлаждения относятся ручные загрузка и разгрузка крючкового транспортера.

Созданы установки, в которых непрерывная лента резиновой смеси, выходящая с вальцов или из листовальной головки червячной машины, автоматически режется на куски, навешивается на роликовый транспортер, обрызгивается раствором антиадгезива

(обычно стеаратом или олеатом калия), охлаждается и укладывается в кипы.

Возможен отбор резиновых смесей в охлаждающие камеры в виде непрерывной широкой ленты или в виде узких ленточек, спирально намотанных на катушки.

Резиновые смеси, предназначенные для изготовления тонкостенных изделий, очищают на червячных фильтр-машинах (стрейнерах) от различного рода включений и неразработанных агрегатов ингредиентов. Отношение длины нарезки червяка к его диаметру составляет 5,5—6,0; конструкция выпускной головки изменена, по сравнению с головкой червячной машины.

Для очистки резиновых смесей используют металлические сетки с числом отверстий от 1600 до 3600 на 1 $см^2$. Сетки устанавливают между решетчатыми дисками в выходной части рабочей камеры. Диаметр отверстия диска 4—8 мм, площадь всех отверстий в диске не должна превышать 0,4—0,5 площади диска (шайбы), а диаметр диска должен быть равен 1,6—1,8 наружного диаметра червяка. Профильтрованную резиновую смесь срезают специальным ножом с механическим приводом.

Для ускорения и облегчения смены загрязненной сетки в головке червячную фильтр-машину снабжают быстродействующим байонетным затвором.

Мощность электродвигателей червячных фильтр-машин на 10—15% больше мощности электродвигателей червячных машин, предназначенных для шприцевания смесей.

Литература

Мак-Келви Д. М. Переработка полимеров. Пер. с англ. М., «Химия», 1965. 444 с.

Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичёв В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М., «Химия», 1976. 368 с.

Машины и аппараты резинового производства. Под ред. Д. М. Барскова. М., «Химия», 1975. 600 с.

Андрашников Б. И. Автоматизация процессов приготовления резиновых смесей. М., «Химия», 1969. 224 с.

Приклонская Н. В., Скачков А. С. Скоростные методы приготовления резиновых смесей. М., Госхимиздат, 1963. 420 с.

Бебрис К. Д. и др. Некоторые особенности процесса изготовления резиновых смесей. Темат. обзор Сер. «Производство шин, РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1969. 57 с.

Вострокнутов Е. Г., Новиков М. И. Современные представления о механизме смешения каучуков с ингредиентами резиновых смесей. Темат. обзор. Сер. «Производство шин, РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 75 с.

Губер Ф. Б., Тамаркин В. Ф. Перспективные процессы резиносмешения в производстве РТИ. Темат. обзор. Сер. «Производство шин, РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 70 с.

Пальмгрен Г. Europ. Rubb. J., 1974, v. 156, № 5, p. 30—44; № 6, p. 72—88; «Шинная промышленность». Экспресс-информация. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975, № 2 (13—25), с. 10—29.

Шихирев Н. И., Губер Ф. Б., Попова С. Г. «Производство шин, РТИ и АТИ», 1975, № 1, с. 15—18.

Новиков М. И. и др. «Производство шин, РТИ и АТИ», 1975, № 10, с. 11—14.

Удальцов В. В., Винокуров Н. И. «Каучук и резина», 1976, № 4, с. 21—23.

Глава 18

ФОРМОВАНИЕ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Для получения резиновых изделий массе резиновой смеси необходимо придать определенную форму — подвергнуть ее *формованию.*

Основными способами формования резиновых смесей и других полимерных материалов являются каландрование, шприцевание (экструзия), прессование, литье под давлением. В резиновой промышленности широко совмещают процессы формования с вулканизацией.

В процессе формования резиновая смесь подвергается механическому воздействию, в результате чего происходит ее деформация под влиянием возникающих напряжений. Каучук и резиновые смеси под воздействием нагрузки одновременно испытывают упругую, высокоэластическую и пластическую деформации:

$$\gamma = \gamma_у + \gamma_{вэ} + \gamma_п$$

где $\gamma_у$ — упругая деформация; $\gamma_{вэ}$ — высокоэластическая деформация; $\gamma_п$ — пластическая деформация.

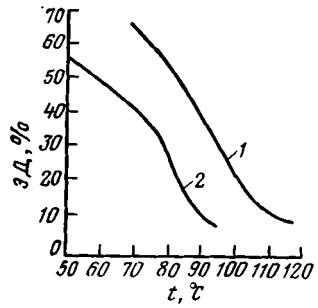


Рис. IV.43. Зависимость эластического восстановления *ЭД* резиновой смеси на основе СКС-30АРМ-15 от температуры каландрования и вида наполнителя:

1 — технический углерод марки ДМГ-80; *2* — технический углерод марки ПМ-30.
В резиновой смеси содержится 30 масс. ч. наполнителя на 100 масс ч. каучука.

Упругая деформация характерна для полимеров, находящихся в кристаллическом или застеклованном состоянии при небольших деформациях. В резиновых смесях при температурах переработки доля упругой составляющей в общей деформации ничтожно мала.

Каучук и резиновые смеси при переработке подвергаются главным образом высокоэластической (обратимой) и пластической (необратимой) деформациям. Преобладание той или иной из них в основном зависит от температуры, природы и состава полнмер-

ного материала, а также скорости деформации (нагрузки) и напряжения.

При повышении температуры и уменьшении скорости деформации высокоэластическая составляющая ее уменьшается, однако при технологических условиях переработки смесей никогда полностью не исчезает (рис. IV.43).

Снизить высокоэластическую деформацию (эластическое восстановление) возможно при введении в резиновую смесь наполни-

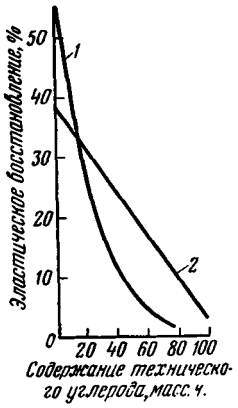


Рис. IV.44. Влияние содержания технического углерода марки ПМ-75 на эластическое восстановление резиновых смесей, содержащих различные каучуки:
1 — смеси на основе СКМС-30АРК; *2* — смеси на основе СКД.

телей — технического углерода (рис. IV.44), пластификаторов или сшитых каучуков.

Соотношение между пластической и высокоэластической составляющими деформации имеет весьма важное значение при формовании резиновых смесей.

КАЛАНДРОВАНИЕ

Каландрованием называется процесс формования, при котором разогретую резиновую смесь пропускают в зазоре между горизонтальными валками, вращающимися навстречу друг другу, при этом образуется бесконечная лента определенной ширины и толщины.

При каландровании полимерный материал проходит через зазор только один раз. Поэтому для получения листа с гладкой поверхностью очень часто используют трех- или четырехвалковые каландры, имеющие соответственно два или три зазора. На каландрах можно получать листы с точностью по толщине до $\pm 0{,}02$ мм. Ширина листа определяется рабочей длиной валка.

При каландровании проводятся различные технологические операции:

формование резиновой смеси и получение гладких или профильных листов;

дублирование листов;

обкладка и промазка текстиля резиновой смесью.

Под действием упругих сил деформируемого материала, проходящего через зазор, между валками каландра возникают распорные усилия, величина которых зависит от зазора между валками (рис. IV.45), запаса смеси между ними, вязкоупругих свойств смеси, скорости обработки и других факторов. Наибольшие распорные усилия возникают между первым и вторым валками каландра, на которых находится наибольший запас смеси.

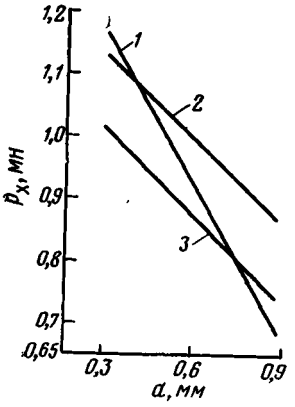


Рис. IV.45. Зависимость распорных усилий P_x на каландре 710 × 1800 от толщины d каландрованной заготовки, полученной из резиновых смесей на основе различных каучуков:
1 — НК; *2* — НК (70%) и СКД (30%); *3* — НК (50%) и СКС-30АРК (50%).

Имеется много эмпирических и расчетных уравнений для определения распорных усилий между валками каландров. Для каландра с диаметром валков 710 мм и длиной рабочей части 1800 мм получено уравнение регрессии, характеризующее изменение распорного усилия P_x от различных факторов:

$$P_x = c(107 - 54{,}5\delta + 0{,}1n + 0{,}17G + 0{,}3\eta)$$

где δ — зазор между валками, мм; n — частота вращения валков каландра, м/мин; G — запас смеси в зазоре между валками, кг; η — вязкость смеси (по Муни при 100 °С), усл. ед.; c — коэффициент, характеризующий состав смеси.

Производительность $П$ каландрования (кг/ч) для непрерывного процесса обработки рассчитывают по формуле

$$П = 60\delta B v \rho \alpha$$

где δ — зазор между валками, м; B — ширина полотна, м; v — скорость выхода материала, м/мин; ρ — плотность резиновой смеси, кг/м³; α — коэффициент использования машинного времени.

Рабочие скорости на каландре зависят от вида технологической операции и могут достигать 90 м/мин.

Мощность электродвигателей каландра зависит в основном от числа валков, длины рабочей поверхности и скорости каландрования.

Классификация каландров

В зависимости от выполняемых процессов каландры подразделяют на:

листовальные — для изготовления резиновых смесей в виде гладких листов;

профильные — для выпуска резиновых смесей с более сложным профилем сечения или с нанесением на лист рисунка (подошвенный и др.);

обкладочные — для наложения резиновой смеси тонким слоем на ткань при одинаковых окружных скоростях валков в выпускающем зазоре;

промазочные — для втирания резиновой смеси в нити ткани и переплетения между ними; валки имеют при этом фрикцию 1 : 1,4—1 : 2;

универсальные, снабженные механизмами для изменения угловой скорости валков. Могут работать с фрикцией и без нее.

Определяющими параметрами каландров, применяемых в резиновой промышленности, являются число валков, диаметр и длина их рабочей части, а также расположение валков. Все каландры подразделяют по числу валков на трех-, четырех- и пятивалковые. В обозначении каландров первое число соответствует числу валков каландра, второе и третье — указывает диаметр и длину рабочей части валка (мм):

Основные типоразмеры каландров	Обозначение
Трехвалковые	
вертикальные	3-160-320
треугольные	3-310-500, 3-500-1250, 3-710-1800
Четырехвалковые	
Г-образные	4-500-1250
S-образные	4-710-1800, 4-950-2800
Пятивалковые W-образные	5-250-630

Валки каландров обычно изготавливают из чугуна методом вертикальной кокильной отливки. Материал валка должен обладать высокой плотностью, однородностью структуры, не иметь пор и раковин, быть износоустойчивым. Рабочая (внешняя) поверхность валков должна обладать высокой твердостью (HRC 48—55). Однако при очень высокой твердости рабочих поверхностей валки становятся хрупкими и чувствительными к резким изменениям температуры. Поэтому для предотвращения поломки прогревать и особенно охлаждать валки следует с большой осторожностью (равномерно, без резких скачков температуры). Степень обработки поверхности валков должна быть не ниже VIII класса чистоты. Это необходимо для получения каландруемых листов заданного калибра и с гладкой поверхностью. В случае более грубой обработ-

ки поверхности валков возможно прилипание резиновой смеси к валкам.

Для профильных каландров валки изготовляют большей частью из стального литья и на рабочих поверхностях валков гравируют специальным инструментом соответствующие рисунки. Для улучшения теплопередачи внутренние поверхности валков подвергают чистовой обработке. Толщина стенок валка должна быть одинакова по всей его длине, так как при этом валки прогреваются и охлаждаются более равномерно.

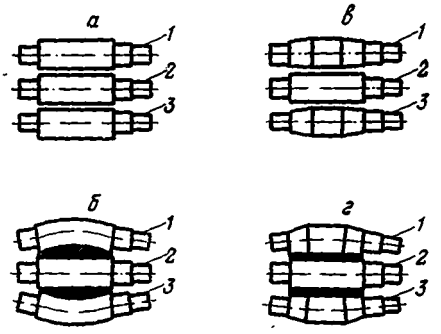


Рис. IV 46. Влияние прогиба валков на толщину каландрованной заготовки при действии распорных усилий на цилиндрические валки (*а, б*) и валки, имеющие стандартную бомбировку (*в, г*):

1, 2, 3 — соответственно верхний, средний и нижний валки.

Для точного соблюдения заданного калибра (толщиа каландруемого материала) валки должны иметь минимальный «прогиб», возникающий под действием распорных усилий в зазоре между валками. Прогиб валков вызывает измененне калибра по длине их рабочей поверхности; при этом в средней части каландруемый материал утолщается на 0,1—0,2 мм (рис. IV.46, *а,б*).

При изменении распорных усилий изменяется и максимальная стрела прогиба. Прогиб валков при возникновении между ними распорных усилий устраннть нельзя, но можно частично компенсировать бомбировкой валков, т. е. приданием особой, бочкообразной формы их рабочим поверхностям. Есл верхний и нижний валки сделать выпуклыми, то измеиение калибра будет менее заметно. Для того чтобы упростить изготовление валков, позволить использование их для различных процессов формования, применяют так называемую стандартную бомбировку (рис. IV.46, *в*). Верхний *1* и нижний *3* валки обрабатывают с обоих концов слегка на конус, оставляя среднюю часть этих валков и средний приводной валок *2* цилнндрическими; разность диаметров конусной части валков 0,2—0,4 мм. Возможно и равномерное увеличение диаметра валков от краев к центру. При прогибе верхнего и нижнего валков под действием распорных усилий зазоры между валками в значительной степени выравниваются по длине образующей валка (рис. IV.47, *г*); при этом калибр каландруемого материала становится более равномерным по всей его ширине.

Необходимо отметить, что при компенсации прогиба валков путем их бомбировки не учитывают изменеиие распорного усилия в процессе каландрования, что затрудняет получение листов, равномерных по толщнне. Для получения каландрованных листов, бо-

лее равномерных по толщине, применяют способ компенсации прогиба валков перекрещиванием их главных осей. Величина перекрещивания может изменяться в зависимости от распорного усилия.

Более точное регулирование толщины каландрованного листа по ширине достигается компенсацией прогиба валков путем их изгиба в направлении, обратном прогибу. Такой эффект возможен при дополнительной установке второго подшипника с каждой стороны на шейке вала. Противодействующий прогибу валка изгибающий момент получается за счет усилия на подшипник, создаваемого гидравлическим цилиндром.

Иногда для каландров с большой длиной валков, работающих при высоких скоростях, с целью обеспечения высокой точности калибра полотна применяют совместно все три метода компенсации прогиба валков.

Калибр каландруемого материала изменяют при помощи механизма регулирования зазора. На каландрах современных конструкций регулирование зазора производят от электропривода; грубое регулирование зазора осуществляют механизмом с меньшим передаточным числом, изменяющим расстояние между валками со скоростью 10 мм/мин; более точное регулирование обеспечивается механизмом с большим передаточным числом со скоростью 0,5—1,0 мм/мин.

Толщину выпускаемого с каландра материала контролируют автоматическими регистрирующими приборами (механические, пневматические, магнитоиндуктивные приборы с использованием радиоактивных изотопов), которые устанавливают обычно на приемном транспортере или на валке каландра.

В настоящее время применяют приборы, одновременно производящие контроль толщины листов и регулирование зазоров между валками (рис. IV.47).

При профилировании на каландрах и червячных машинах толщину заготовок контролируют с помощью весов непрерывного действия, установленных на приемном конвейере агрегата.

Для получения каландруемого материала высокого качества очень важно обеспечить плавность хода каландра; поэтому приводные и передаточные шестерни привода изготовляют с шевронными или с косыми зубцами. Каландр в движение приводят от индивидуальных электродвигателей (электродвигатели постоянного тока или коллекторные электродвигатели переменного тока), допускающих регулирование частоты вращения в широких пределах. Механические нагрузки на валки при работе каландров более равномерны и не имеют больших пиков, как при работе вальцов. Это объясняется тем, что питание каландра производится непрерывно и равномерно резиновой смесью, предварительно разогретой на вальцах.

Более высокая точность калибра (±0,02 мм) каландрованных листов достигается при:

расположении валков в разных плоскостях, что позволяет устранить влияние распорных усилий в смежных зазорах между валками;

передаче вращения каждому валку от индивидуального привода через упругие или шарнирные соединения; при этом валки разгружаются от дополнительных изгибающих усилий, получаемых от передаточных шестерен;

использовании индивидуальных приводов для механизмов регулирования зазоров между валками и прецизионных подшипни-

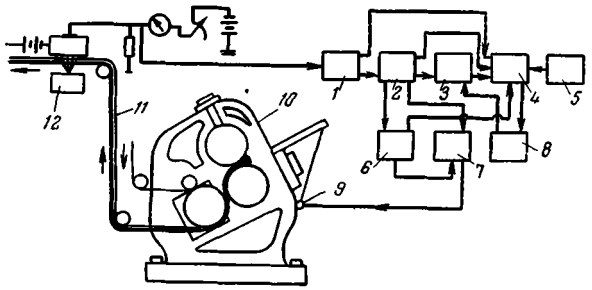


Рис. IV 47. Система автоматического регулирования зазора между валками трехвалкового каландра:

1 — самопишущий прибор с передающим потенциометром; *2* — блок установки порога регулирования; *3* — блок накопления информации; *4* — блок определения продолжительности исправления зазора; *5* — блок максимальной продолжительности исправления зазора; *6* — блок введения поправок на люфты; *7* — блок управления приводом исполнительного механизма; *8* — блок установки интервалов регулирования по времени; *9* — исполнительный механизм; *10* — каландр; *11* — обрезиненный корд; *12* — β-лучевой толщиномер.

ков с циркуляционной смазкой под давлением и устройств для контроля температуры подшипников;

установка механизма для перекрещивания главных осей валков, компенсирующего влияние прогиба валков на калибр;

высокой точности и тщательности обработки внутренних и наружных поверхностей валков;

применении автоматического регулирования температуры поверхности валков.

При каландровании очень важно поддерживать температурный режим валков и обрабатываемого материала. Температуру поверхности валков регулируют подачей внутрь валков охлаждающей воды или пара под давлением 0,3—0,4 МПа. В современных конструкциях каландров применяют валки, вода или пар, в которые подается по каналам, расположенным концентрически (по окружности) вблизи от рабочих поверхностей. При таком устройстве валков появляется возможность более точно и быстро регулировать температуру их рабочей поверхности.

Пуск каландра в работу производится обычно в следующем порядке: сначала пускают каландр вхолостую, затем между валками устанавливают зазор (не менее 1 мм) и, медленно открывая

Таблица 1.6. Технические характеристики каландров

Характеристика	Прослоечный 3-500-1250	Лабораторный 3-160-320	Универсальные размером			
			3-710-1800	4-950-2800	4-710-1800	4-500-1250
Диаметр и длина рабочей части валков, мм	500×1250	160×320	710×1800	950×2800	710×1800	500×1250
Расположение валков	Треугольное	Вертикальное	Треугольное	S-образное	S-образное	Г-образное
Бомбировка валков						
верхнего	—	—	0,127	—	0,127	0,04
нижнего	0,05	—	0,025	—	0,127	0,04
Подшипники валков	Качения	Качения	Качения	Качения	Качения	Скольжения
Рабочие скорости валков, м/мин	4,3—43	2—16	8,36—83,6	4—40	3—60	3,6—47
Заправочная скорость, м/мин	4	2	4	2,5	4	3—5
Фрикция между валками	1:1,2; 1:1,1	Любая в пределах диапазона скоростей	1 : 1,5; 1 : 1,041	(1,1—1,5) : 1; 1 : 1	1 : 1; 1,5 : 1	1 : 1; 1 : 1,38
Максимальный зазор между валками, мм	15	5	20	125	100	25
Перекашиваемые валки	—	—	Верхний	Верхний выносной; нижний выносной	Верхний выносной; нижний выносной	—
Максимальный перекос, мм	—	—	25	80	43	—
Регулирование температуры	Автоматическое	Ручное	Автоматическое	Автоматическое	Автоматическое	Автоматическое
Мощность электродвигателя главного привода, кВт	75	2 (на каждый валок)	350	125 (на каждый валок)	500	160

паровые вентили, подают в них пар. При быстрой подаче пара, особенно в неподвижные (невращающиеся) валки, наблюдаются местные термические деформации и разрушение валков, что может привести к аварии.

Продолжительность разогревания валков и расход пара зависят от размера и числа валков.

Для больших каландров (4-710-1800) продолжительность разогревания составляет 20—30 мин; для малых (3-500-1250) — 12—15 мин. Расход пара, необходимого для разогревания валков, достигает 80—460 кг; расход пара, затрачиваемого на выпуск 1 м каландрованного материала, составляет 0,04—0,07 кг.

Техническая характеристика каландров, применяемых в резиновой промышленности, приведена в табл. IV.6.

Все каландры снабжены электродинамическими или электромагнитными механизмами аварийного останова валков, которые обеспечивают пробег валков после отключения не более 0,25 оборота.

Вспомогательные приспособления

Большую роль при работе на каландре играют различные вспомогательные устройства и приспособления (транспортеры для подачи резиновой смеси в каландр, приспособления для дублирования слоев резины и их накатки, ножи для обрезания кромок и разрезания заготовок на полосы). От них часто зависит не только скорость процесса, но и качество изготовляемого полуфабриката.

Для прорезинивания корда и тканей каландры агрегируют с сушильными барабанами, компенсаторами и ширительными устройствами, охлаждающими барабанами, и закаточными приспособлениями. При прорезинивании безуточного корда применяют шпулярник, а при обработке синтетических волокон — пропиточный агрегат; в зависимости от рабочей скорости каландра пропитка производится в одном агрегате с каландром или раздельно. Корд на основе синтетических волокон пропитывают в напряженном состоянии (под растягивающей нагрузкой).

Профильные каландры (протекторные, подошвенные и др.) снабжают съемными профильными валками или «скорлупами», ножами для обрезания кромок, приемными роликовыми усадочными и весовыми транспортерами для контроля равномерности калибра выпускаемой продукции, охладительными ваннами.

Резиновые смеси и прорезиненные ткани после обработки на каландре закатывают в валики с прокладочной тканью илн без прокладки.

Из каландра резиновая смесь выходит с температурой, близкой к температуре валков, поэтому перед закаткой ее охлаждают для предотвращения подвулканизации, а также деформации и слипания. Охлаждение необходимо проводить для резиновых смесей, содержащих ускорители вулканизации, а также при высоких скоростях каландрования.

Закаточные приспособления устанавливают непосредственно на станине каландра, если резиновые смеси в дальнейшем дублируют, или после вспомогательных приспособлений — транспортера (рис. IV.48), скорость которого можно регулировать в зависимости от свойств каландруемого материала: его усадки, когезионной прочности, клейкости и других факторов.

Как правило, каландрованные листы и прорезиненные ткани после выхода с каландра охлаждают на транспортере или пропускают через охлаждающие барабаны или ванны с антиадгезивами. В некоторых случаях, когда необходимо полностью снять все напряжения, возникающие в материале (калаидровый эффект), каландрованные резиновые смеси пропускают через нагретые барабаны, плиты или камеры-туннели.

Для обеспечения равномерной усадки и устранения ориентационного эффекта каландрованные листы, предназначенные для изготовления мячей, баллонов, спринцовок и других изделий, дополнительно обогревают.

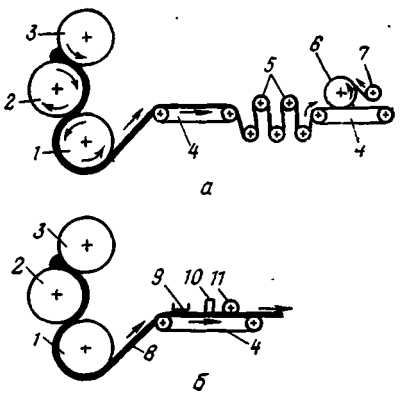


Рис. IV.48. Системы приема резиновой смеси с каландра на транспортер: с охлаждением на барабанах и закаткой в ролик с прокладочным холстом (*а*) и с опудриванием резиновой смеси (*б*):

1, 2, 3 — валки трехвалкового каландра; *4* — транспортеры; *5* — охлаждающие барабаны; *6* — ролик для закатки резиновой смеси с прокладочным холстом; *7* — ролик с прокладочным холстом; *8* — каландрованная резиновая смесь; *9* — качающееся сито; *10* — рейка, обтая тканью; *11* — щетка.

Каландрованную резиновую смесь и прорезиненные ткани накатывают на полые валики из жести, алюминия или дерева. В центре валика имеется квадратное отверстие, куда вставляется металлическая штанга, являющаяся осью валика. Так как при накатке листов резиновой смеси и тканей диаметр валика постепенно увеличивается, накаточные приспособления снабжают фрикционами — устройствами, позволяющими сохранить постоянную окружную скорость накатки.

Если необходимо, чтобы поверхность резиновых листов была совершенно гладкой (например, для передов галош, резиновых нитей, некоторых хирургических и технических изделий), каландрованную резиновую смесь накатывают на валки без ткани. Чтобы избежать слипания резиновых листов при накатке, по выходе из каландра их опудривают тальком, мелом, стеаратом цинка, реже крахмалом, а иногда покрывают раствором шеллака или мыла. Во избежание комкования мел и тальк для опудривания хорошо просушивают и просеивают. Во всех случаях, когда каландрованный лист предназначается для изготовления деталей, подлежащих склеиванию, для опудривания следует применять мел, так как он

менее глубоко проникает в резиновую смесь и легче удаляется с ее поверхности; лучше применять стеарат цинка. Обычно достаточно опудрить одну сторону листа резиновой смеси.

Для опудривания лист с каландра подают на отборочный транспортер, где на него через качающееся сито наносят опудривающий материал, излишек которого снимают рейкой, установленной под углом 45° к направлению движения транспортера, и обитой мягкой тканью. Полное удаление избытка опудривающего материала производится круглой щеткой, очищающей мел в сторону, противоположную движению резины.

Опудривающий прибор заключен в кожух, соединенный с вытяжной вентиляцией. Для опудривания листов резины применяют также водные суспензии мела или стеарата цинка.

Безопасность работы на каландре гарантируется аварийным тормозным устройством, для чего с каждой стороны каландра имеются небольшие тросы, соединенные с выключателем, действующим на механизм электродинамического торможения. При нажатии на трос каландр быстро останавливается, причем пробег среднего валка составляет не больше $^1/_4$ оборота. Исправность аварийного выключателя следует проверять перед началом работы.

Приводные шестерни и все вращающиеся детали должны иметь предохранительные кожухи. Загружать резиновую смесь следует при помощи транспортера. Перед пуском каландра необходимо давать звуковые сигналы.

Питание каландров

Каландрование резиновой смеси возможно, когда она достаточно пластична и подогрета; для этого перед каландрованием ее обрабатывают на подогревательных вальцах. Во избежание поломки вальцов жесткие смеси предварительно пропускают без разогрева через рифленые вальцы и только затем подают на гладкие. Число подогревательных вальцов, агрегируемых с каландром, зависит от количества и свойств перерабатываемой смеси. С подогревательных вальцов резиновую смесь направляют на питательные вальцы и далее в виде ленты или небольших рулонов (при ручном питании) подают на каландр.

Для получения каландрованных заготовок, равномерных по толщине, необходимо, чтобы пластичность и температура поступающей в каландр резиновой смеси были постоянны, а подача равномерной. Наилучшим способом питания является автоматическая непрерывная загрузка каландра резиновой смесью. Для этого на конце переднего валка питательных вальцов устанавливают нож, срезающий полосу резиновой смеси, которую затем транспортером подают в каландр. Ширина срезаемой ленты зависит от скорости каландра и толщины каландруемого материала. В рабочей зоне между валками, куда загружают резиновую смесь, устанавливают ограничительные передвижные стрелки из достаточно мягкого ма-

териала, не оставляющего следов на валке, довольно прочного, трудно истираемого, а также легко очищающегося от резиновой смеси (дерево, алюминий, сплав алюминия и кремния и др.). Чтобы избежать попадания резиновой смеси между валками и станиной каландра, ширина каландрованных листов должна быть на 6—10 см меньше длины валков. Кроме того, в процессе калаидрования от листа с краев срезают кромки шириной 4—10 см, толщина которых отличается от установленного калибра каландрованного листа. Для получения каландрованной резиновой смеси в виде узких полос устанавливают несколько спиральных ножей, устроенных аналогично ножам для обрезания кромок. Нарезанные полосы наматывают на валки, расположенные поочередно спереди и сзади каландра. Иногда ножи устанавливают таким образом, чтобы между полосами резиновой смеси вырезались узкие кромки шириной 10—12 мм, наматываемые на отводящие валки; нарезаемые полосы закатывают иа валках в ткань.

Листование и объемное профилирование резиновых смесей

В процессе листования разогретая резиновая смесь формуется в тонкие листы при прокатывании ее через валки каландра. Схемы перемещения резиновой смеси на каландрах при листовании показаны на рис. IV.49 *(а, б)*. При этом листы каландрованного материала должны быть одинаковой толщины по всей площади листа, а в некоторых случаях обладать гладкой поверхностью (иногда до блеска). При определении допусков по толщине учитывают техническое назначение каландруемой смеси и исходят из экономических соображений.

Отклонение толщины каландрованного листа от величины зазора обусловлено эластическим восстановлением резиновой смеси, которое, в свою очередь, зависит от состава смеси, вязкости и природы полимера, температуры валков каландра и смеси, а также скорости каландрования. Снижению эластического восстановления в резиновых смесях способствует введение сшитых каучуков, содержащих достаточно плотный макрогель, или фактисов, а также наполнителей и пластификаторов. Очень важно правильно регулировать температуру валков каландра.

Адгезия к металлу натурального и изопренового каучуков увеличивается с повышением температуры, причем каландруемые смеси на их основе легче переходят на более нагретый валок. Для большинства других синтетических каучуков адгезия к металлу увеличивается при понижении температуры, и каландруемые смеси на их основе легче переходят на более холодный валок. Выбор температуры каландрования зависит от состава резиновой смеси и ее когезионных свойств. При высокой температуре прочность каландрованного листа может стать настолько малой, что его невозможно будет принять на транспортер. Температурный режим ка-

ландрования для резиновых смесей разных типов определяется опытным путем. Обычно каландрование производят в интервале температур 60—110 °С.

Получение каландрованных листов с гладкой поверхностью и без воздушных включений (пузырей) возможно только для сравнительно небольших толщин резиновых смесей; при низких скоростях каландрования. Даже при каландровании на самых точных каландрах, доброкачественную резиновую смесь можно получить лишь при калибре листа не менее 0,15 мм и не более 1,2 мм. Эти

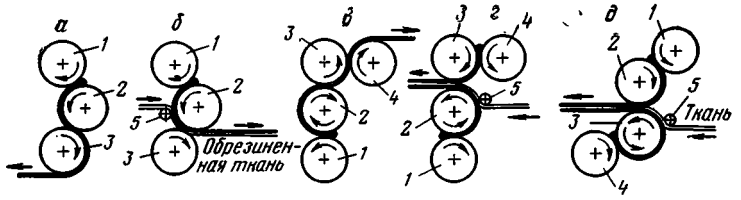


Рис. IV.49. Схемы перемещения материалов между валками при изготовлении листовой или профильной резиновой смеси на каландре 3-500-1250 (*а*), при накладке прослоек на каландре 3-500-1250 и обрезинивании корда на каландре 3-710-1800 (*б*); при изготовлении профильной резиновой смеси на каландре 4-500-1250 (*в*); при двухсторонней обкладке узких тканей на каландре 4-500-1250 (*г*); при двухстороннем обрезинивании корда на каландре 4-710-1800 и обкладке для резиновых заготовок транспортерных лент на каландре 4-950-1800 (*д*):
1, 2, 3, 4 — валки каландра; *5* — направляющий валик.

пределы зависят от свойств резиновых смесей, в особенности от содержания в них каучука. С увеличением содержания каучука в смесях более резко проявляются их упругие свойства, в результате затрудняется возможность получения гладких листов без включений воздуха.

Так, в зависимости от содержания каучука в смеси можно получить качественные каландрованные резиновые смеси толщиной* (мм): 0,5—0,6 (85—75), 0,7—0,75 (60—55), 1,0—1,2 (40—35).

Особенности, характерные для листования, наблюдаются и при объемном профилировании резиновых смесей, которое проводится на профильных каландрах, имеющих один валок (последний) с профильным рисунком. Для профилирования обычно используют очень пластичные резиновые смеси с малой усадкой.

Каландровый эффект

При каландровании резиновых смесей и многих каучукоподобных материалов наблюдается явление анизотропии; это явление известно под названием *ориентационного* или *каландрового эффекта*. Отличительным признаком резин, обладающих каландро-

* В скобках указано содержание каучука (%) в смеси.

зым эффектом, является различие их механических свойств в направлении каландрования перпендикулярно валкам и в перпендикулярном к нему направлении (параллельно валкам). При этом прочность при растяжении листа резиновой смеси в первом направлении выше, чем во втором, относительное же удлинение, наоборот, меньше в направлении каландрования.

Каландровый эффект зависит от температуры каландрования, скорости и фрикции валков, а также от свойств резиновой смеси. С повышением температуры каландрования каландровый эффект уменьшается (табл. IV.7).

Таблица IV.7. **Зависимость каландрового эффекта от температуры валков**

Температура валков, °С	Толщина листа, мм	Прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение, %	
		перпендикулярно валкам	параллельно валкам	перпендикулярно валкам	параллельно валкам
25	1,00	1,17	0,237	140	497
35	1,00	0,849	0,165	164	514
45	0,95	0,628	0,153	237	558
55	1,10	0,328	0,142	271	564
65	1,10	0,233	0,138	453	472
80	1,10	0,171	0,143	485	500

При нагревании резиновой смеси при условии, что данная смесь обладает каландровым эффектом, наблюдается сжатие листа в направлении каландрования, при этом ширина его и толщина увеличиваются. Так, круг, вырубленный из листа резиновой смеси, имеющей каландровый эффект, довольно быстро превращается в эллипс, малая ось которого совпадает с направлением каландрования. Это можно объяснить наличием остаточных напряжений в направлении каландрования и снижением напряжений в поперечном направлении. При уменьшении толщины резиновой смеси каландровый эффект возрастает.

Появление каландрового эффекта в резиновых смесях обусловлено ориентацией молекулярных цепей полимера вдоль направления каландрования вследствие направленной деформации. Для каучуков с разветвленной структурой и небольшой молекулярной массой каландровый эффект незначителен. Для снятия каландрового эффекта смеси обычно нагревают. Однако для резиновых смесей, содержащих анизотропные наполнители, частицы которых имеют пластинчатое или игольчатое строение, каландровый эффект не может быть устранен нагреванием смеси. Такой вид каландрового эффекта называется *зернистым эффектом;* особо резко он проявляется в резиновых смесях, наполненных тальком, углекислой магнезией, природным баритом, каолином.

Для получения особо жесткой резины, плохо растягивающейся в одном направлении, специально применяют анизотропные наполнители.

Обкладка тканей резиновой смесью на каландрах

Для обкладки ткани резиновой смесью применяют каландры, валки которых вращаются с одинаковой частотой. Обкладку тканей с одной стороны можно производить за один пропуск на трехвалковом каландре (см. IV.49, *б*), с двух сторон за один пропуск — на четырехвалковом каландре (см. рис. IV.49, *г* и *д*) или за два пропуска — на трехвалковом.

Обкладка ткани резиновой смесью происходит следующим образом. Сначала через калибровочный зазор между валками пропускают бесформенную резиновую смесь. Далее полученный тонкий лист ее определенной толщины направляют в прессующий зазор между валками, куда также подают ткань.

Качество дублирования двух разнородных материалов зависит от равномерности нанесения резиновой смеси на ткань и главным образом от прочности их сцепления, толщины резинового листа и прессующего усилия.

С увеличением прессующего усилия до определенного значения увеличивается глубина проникновения резиновой смеси в ткань. При оптимальном значении прессующих усилий происходит максимальное заполнение полотна смесью, после которого, несмотря на увеличение прессующих усилий, происходит уменьшение прочности связи. Это объясняется снижением поступления резиновой смеси в полотно, так как с увеличением прессующих усилий уменьшается прессовочный зазор, а следовательно, и его пропускная способность. При этом не прошедшая через прессовочный зазор резиновая смесь собирается перед зазором, что приводит к разрушению ткани. Качество обрезинивания зависит в основном от пластоэластических свойств смеси, температуры и скорости каландрования, влажности, структуры и химической природы волокон ткани. Для улучшения прочности связи с резиной ткани на основе искусственных и синтетических волокон предварительно обрабатывают адгезивами. Перед обкладкой ткань нагревают, при этом влажность ее не должна превышать 2%. Резиновая смесь должна иметь низкую вязкость для лучшего проникновения ее в ткань, хорошую адгезию к ткани и плохую — к материалу валков каландра.

Качество обкладки зависит также от диаметра, бомбировки, обработки поверхности валков, фрикции и других факторов.

Обкладку тканей, используемых в очень больших количествах (шинного корда), проводят на сложных каландровых линиях со скоростью до 90 м/мин.

Широко применяют каландровые линии с двумя трехвалковыми каландрами 3-710-1800 или с одним четырехвалковым каландром 4-710-1800. Эти каландры обеспечивают точность калибра $\pm 0{,}2$ мм.

Каландровые линии состоят из агрегатов: пропитки корда с вытяжкой и последующей сушкой, термообработки с зонами вытяжки и нормализации, обрезинивания корда на каландрах с предварительной его сушкой и последующим охлаждением. Каж-

ый из трех агрегатов может работать самостоятельно, так как они снабжены раскаточными устройствами, стыковочным прессом, компенсаторами и закаточными устройствами. В процессе об-

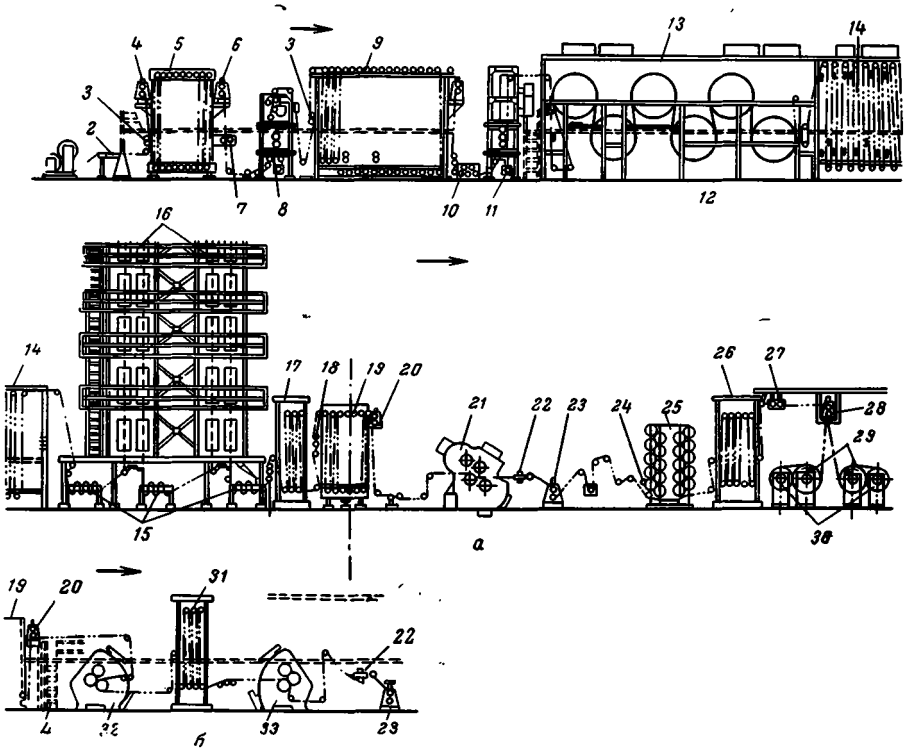


Рис. IV.50. Технологическая схема каландровой линии для пропитки и двухсторонней обкладки корда резиновой смесью:

а — линия с применением четырехвалкового каландра; *б* — вариант с двумя трехвалковыми каландрами; *1* — раскаточная стойка; *2* — гидравлический стыковочный пресс; *3, 18, 27* — ширители-выравниватели; *4, 28* — питательные ролики; *5, 17, 26, 31* — компенсаторы; *6, 20, 23* — натяжные ролики; *7* — вакуум-очиститель; *8* — ванна для предварительной пропитки корда; *9* — установка для насыщения корда пропиточным составом; *10, 15* — установки с натяжными роликами; *11* — ванна для окончательной пропитки корда; *12* — двухсекционная сушильная камера; *13* — барабанная сушилка (первая секция); *14* — фестонная сушилка (вторая секция); *16* — установка для горячей вытяжки и нормализации полиамидного корда; *19* — дополнительная камерная фестонная сушилка; *21* — четырехвалковый каландр 4-710-1800; *22* — автоматический толщиномер; *24* — катушка с маркированной ниткой; *25* — холодильные барабаны; *29* — рулон обрезиненного корда с прокладкой; *30* — валик; *32, 33* — трехвалковые каландры 3-710-1800.

работки корд вытягивается, поэтому все агрегаты оборудованы специальными механизмами для его натяжения. При термообработке эти механизмы обеспечивают натяжение корда в зоне вытяжки до 180 кН, в зоне нормализации до 90 кН, а в зоне сушки — до 25 кН. В остальных зонах натяжение корда не превышает 1,5 кН и реже 2,5 кН. Температура в сушильной камере составляет 150—170 °С, в камере термообработки и нормализации она дости-

гает 230 °С. Стыковочный пресс создает давление до 7,0 МПа при 260 °С.

Для непрерывного процесса компенсаторы должны иметь запас корда до 200 м.

На рис. IV.50 представлена схема каландровой линии с каландром 4-710-1800 для пропитки и двухсторонней обкладки корда резиновой смесью.

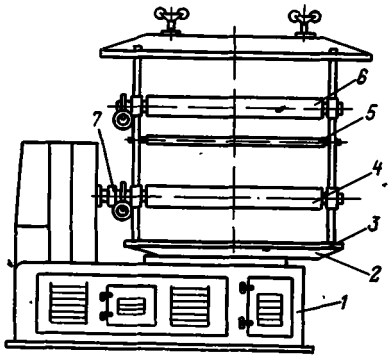


Рис. IV.51. Закаточная стойка с кареткой:

1 — станина закаточной стойки; *2* — подвесная каретка; *3* — траверсы; *4* — ролик для закатки материала с прокладочным холстом; *5* — направляющий ролик; *6* — ролик для прокладочного холста; *7* — шлицевая муфта привода.

При работе на агрегатах необходимо строго контролировать температуру, натяжение корда и другие параметры технологического процесса.

В случае окисления и преждевременного структурирования адгезива при последующей обкладке корда резиновой смесью не обеспечивается высокая прочность связи между резиной и кордом, ухудшаются прочностные свойства изделий, а также сокращается срок их службы.

При использовании подвесных кареток для закатки прорезиненного материала и последующей его раскатки появляется возможность значительно улучшить организацию производственного процесса и увеличить срок службы прокладочного холста. Каретка состоит из двух траверс (нижней и верхней), соединенных между собой четырьмя стойками. Верхняя траверса имеет две подвески с вращающимися шарнирами для ее перемещения по верхним путепроводам. На каретке установлены два ролика: нижний для закатки материала в холст и верхний для закатки прокладочного холста. Оба ролика имеют ленточные тормоза и шлицевые муфты для соединения с приводом закаточной нли раскаточной стоек. Кроме того, имеютя два направляющих ролика, используемых при закатке материала и для закатки прокладочного холста при раскатке материала. На рис. IV.51 изображена закаточная стойка с подвесной кареткой. За раскаточным приспособлением установлены многопетельные компенсаторы. Верхние ролики компенсатора монтируют стационарно, нижние — на подвижной площадке, которая может подниматься и опускаться по направляющим. За компенсаторами расположены сушильные барабаны, обогреваемые паром. Температуру поверхности барабанов поддерживают в пределах 110—115 °С. Число барабанов и их диаметры должны быть такими, чтобы влажность ткани на выходе с барабанов не превышала 2%. Больший эффект получается при накладке резины на ткань с влажностью 1%. За су-

шильными барабанами устанавливают центрирующее приспособление, устраняющее боковое смещение ткани.

При одновременной двухсторонней обкладке ткани на каландре 4-710-1800 резиновую смесь подают в зазоры между первым и вто-

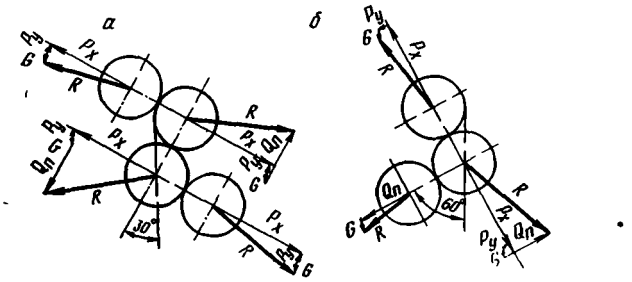


Рис. IV.52. Схема распределения усилий на валки при обрезинивании корда на четырехвалковом (*а*) и трехвалковом (*б*) каландрах:
P_x, P_y — распорные усилия; $Q_п$ — прессующие усилия; R — равнодействующие; G — масса валка.

рым валками и между третьим и четвертым валками (см. рис. IV.49, *г* и *д*). Накладка резиновой смеси на ткань происходит в зазоре между вторым и третьим валками. Для предварительной подпрессовки резиновой смеси к ткани на уровне третьего валка устанавливают прижимной валик. Непрерывное питание каландра резиновой смесью производится с подогревательных вальцов при помощи транспортеров. Для выравнивания кромок применяют ножи с электрообогревом, автоматически срезающие избытки резиновой смеси и неровности обрезиненной ткани.

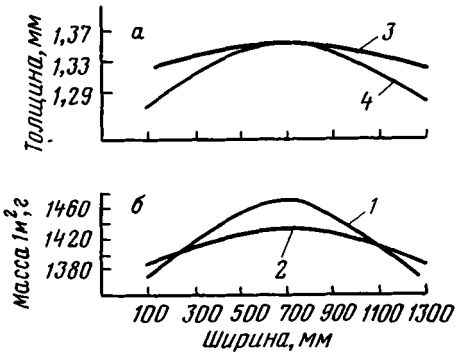


Рис. IV.53. Распределение толщины (*а*) и массы (*б*) на 1 м² обрезиненного корда по ширине полотна:
1, 4 — на четырехвалковом каландре; *2, 3* — на двух трехвалковых каландрах.

Качество накладки резины, как и листования, зависит от пластичности резиновой смеси и температурного режима.

В процессе обкладки непрерывно контролируют методом взвешивания толщину полученных листов.

При накладке резиновой смеси на уточный корд ширина ткани сокращается на 5—8% вследствие уплотнения нитей. Поэтому предельное отклонение массы, а следовательно, и толщины прорезиненных тканей от номинального значения должно быть не более 3%.

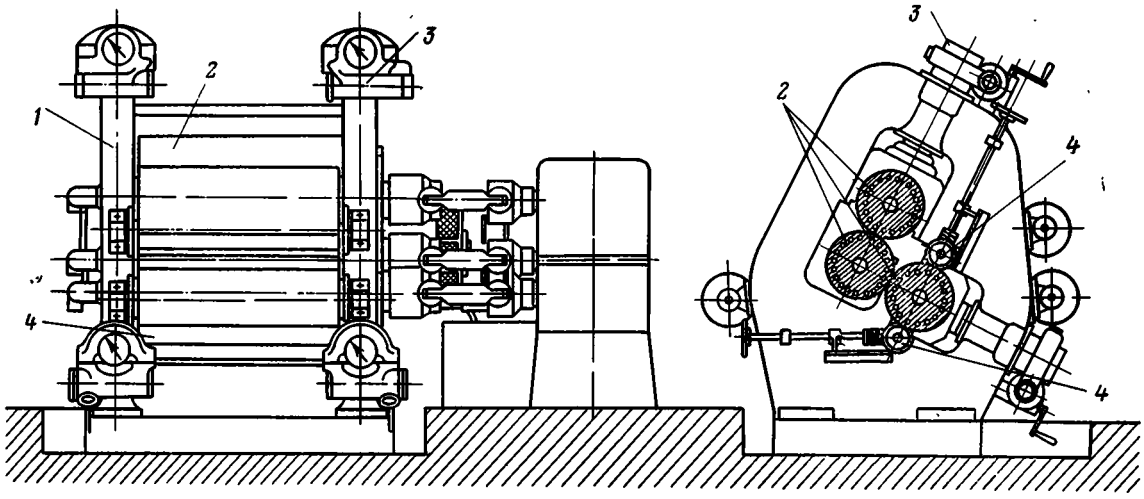


Рис. IV.54. Трехвалковый каландр с треугольным расположением валков:
1 — станина; *2* — валки; *3* — механизмы регулирования зазоров между валками; *4* — прессующие валки.

Точность калибра прорезиненной ткани зависит от температурного режима, однородности смеси по пластичности, равномерности питания каландра и, наконец, от однородности самой ткани.

При использовании четырехвалковых каландров взамен двух трехвалковых в линиях для обкладки тканей резиновой смесью снижаются капитальные затраты и эксплуатационные расходы в результате сокращения необходимых производственных площадей и числа обслуживающего персонала. Однако линии с двумя трехвалковыми каландрами более надежны в работе и позволяют получить обрезиненный корд высокого качества, благодаря тому что толщину обкладки можно контролировать после каждого трехвалкового каландра. Точность обкладки на двух трехвалковых каландрах выше, чем на четырехвалковом, так как прессующие и распорные усилия, действующие на валки трехвалкового каландра, более равномерно распределяются по образующей валка (рис. IV.52). У трехвалкового каландра только два валка (верхний и средний) подвергаются действию распорных усилий P_x и P_y; прессующим усилиям $Q_п$ подвергаются средний и нижний валки. У четырехвалкового каландра все валки подвергаются действию распорных усилий, средние валки дополнительно испытывают действие еще и прессующих усилий, что приводит к более сильному прогибу валков, который трудно компенсировать. Поэтому при обрезинивании на четырехвалковом каландре наблюдаются значительные отклонения толщины и массы резиновой смеси по ширине обрезиненной ткани (рис. IV.53). Прочность связи резины с тканью по ширине обрезиненного полотна равномерна и выше на двух трехвалковых каландрах, чем на одном четырехвалковом. Внешний вид трехвалкового каландра показан на рис. IV.54.

Промазка тканей

Ткани промазывают (фрикционируют) обычно на трехвалковых каландрах с фрикцией до 1 : 1,5.

При промазке резиновую смесь наносят более тонким слоем на ткань, и она глубже проникает в структуру ткани, чем при обкладке. Обычно расход резиновой смеси при промазывании составляет 0,1—1,0 кг/м^2 ткани. Редкоуточные ткани (например, шинный корд) промазке не подвергаются.

Для промазывания применяют резиновые смеси, имеющие высокую адгезию к металлу и текстилю и низкие когезионную прочность и вязкость.

Резиновая смесь прочно удерживается на среднем валке и полностью не переходит на ткань при контакте с ней в зазоре каландра. Обычно промазочные резиновые смеси содержат большое количество регенерата.

Важным фактором, влияющим на качество промазки, является запас резиновой смеси между верхним и средним валками; он

должен быть минимальным. При увеличении запаса возможны неравномерное промазывание ткани и подвулканизация резиновой смеси. Каландр питают резиновой смесью, подаваемой транспортером или вручную.

При двухстороннем промазывании ткань дважды пропускают через каландр, промазывая сначала одну ее сторону, а затем другую.

Сдваивание (дублирование) каландрованных листов

Для получения листов большой толщины листы каландрованной резиновой смеси сдваивают (дублируют), т. е. склеивают их по два, по три и более.

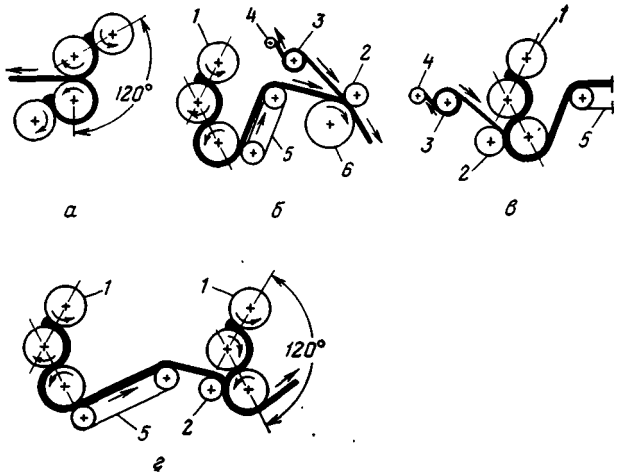


Рис. IV.55. Схемы сдваивания листовой резиновой смеси на четырехвалковом каландре (*а*); на трехвалковом каландре с применением специального дублирующего барабана (*б*) или с помощью сдваивающих валков (*в*) на спаренных трехвалковых каландрах (*г*):

1 — каландр; *2* — сдваивающий валик; *3* — ролик с резиновой смесью в прокладочном холсте; *4* — ролик с прокладочным холстом; *5* — транспортер; *6* — дублирующий барабан.

Дублирование обычно проводят на четырехвалковых каландрах (рис. IV.55, *а*), на трехвалковых каландрах со специальным дублирующим барабаном (рис. IV.55, *б*) или сдваивающим валиком, установленным на каландре (рис. IV.55, *в*), а также на спаренных трехвалковых каландрах (рис. IV.55, *г*).

Дублирующий барабан предназначен для обработки сравнительно жестких подошвенных резиновых смесей, эбонитовых пластин и т. п. Его изготавливают литым или полым и с достаточно хорошо полированной поверхностью. Для поддержания требуемых пластичности и клейкости резиновой смеси дублирующий барабан обогревают паром.

Сдваивающий валик на каландре применяют довольно часто. Он предназначен для сдваивания листа готовой каландрованной резиновой смеси, находящегося обычно на замкнутом транспортере, с листом, выходящим с каландра. Валик обкладывают резиной и для придания обрабатываемым листам глянцевой ровной поверхности покрывают шеллаком.

Применение спаренных каландров (рис. IV.55, *г*) экономически целесообразно при массовом производстве однотипных дублированных резиновых смесей. При этом способе сдваивания резиновая смесь, выходящая из первого каландра, находится под некоторым натяжением и несколько вытягивается. Поэтому ход первого каландра должен быть несколько замедлен по сравнению с ходом второго каландра; в противном случае на обрабатываемой резиновой смеси получаются складки.

Пути повышения качества каландрованных заготовок

Дефекты при каландровании обусловлены нарушениями температурного режима каландра, неравномерными подачей и подогревом резиновой смеси, а также непостоянной ее пластичностью. Наиболее характерными видами брака при листовании являются: негладкая поверхность, воздушные включения (пузыри), рисунок в виде «елки» на поверхности резины. В тех случаях, когда резины предназначаются для изделий, вулканизуемых неформовым методом, вредным является каландровый эффект. В таких резинах и после вулканизации сохраняется анизотропность, вследствие чего они легко раздираются.

При нарушении температурного режима возможны следующие виды брака: вследствие недостаточного разогрева резиновой смеси или валков каландра — негладкая поверхность, рисунок в виде «елки»; в результате перегрева последнего валка — воздушные включения, а предпоследнего валка — пузыри с отростками «слезки». Число воздушных включений может возрасти, если отрезаемые при каландровании кромки будут возвращаться непосредственно на каландр. Поэтому желательно пропускать кромки сначала через подогревательные вальцы, а затем равномерными порциями добавлять ко вновь приготовляемой резиновой смеси.

Улучшить качество каландрованных заготовок, уменьшить число пузырей, увеличить толщину каландрованных листов без дублирования и повысить производительность процесса можно, применяя специальные клиновые устройства, устанавливаемые в зазоре валков и увеличивающие интенсивность механической обработки резиновой смеси.

Прокладочные ткани и другие материалы

Для предохранения невулканизованных каландрованных листов или полотен прорезиненных тканей от слипания применяют прокладочные ткани, в которые их закатывают по выходе с каландра.

Чтобы уменьшить прилнпание смесей, отличающихся большой липкостью к ткани, и предотвратить появление на каландрованных листах отпечатка переплетения основы и утка, прокладочные ткани пропитывают различными составами. Благодаря такой обработке увеличивается срок службы и прочность прокладок, облегчается процесс закатки и раскатки тканей при каландровании, раскрое и сборке, что вполне окупает стоимость их дополнительной обработки.

Для увеличения срока службы прокладочных тканей их следует периодически чистить щетками и пылесосами с целью удаления опудривающих материалов следов серы, накапливающейся в ткани в результате ее миграции из резиновых смесей, а также других загрязнений. Кроме того, прокладочные ткани проглаживают.

В качестве прокладочного материала можно использовать различные полимерные пленки (например, полиэтиленовые). Они в меньшей степени загрязняются, чем ткани, и ие оставляют отпечатков на поверхности каландрованных листов.

ШПРИЦЕВАНИЕ

Шприцеванием (экструзией) называется процесс формования заготовок определенного профиля путем продавливания разогретой резиновой смеси под давлением через профилирующее отверстие (мундштук).

Шприцевание осуществляют в червячных машинах — шприц-машинах холодного и горячего питания, в которых резиновая смесь с помощью вращающегося червяка выдавливается через профильное отверстие головки, и в шприц-прессах, в которых резиновая смесь продавливается плунжером через мундштук под давлением, возникающим в результате воздействия плунжера на находящийся в резервуаре материал. Шприц-прессы в отличие от шприц-машин относятся к аппаратам периодического действия. Они хотя и обеспечивают выход смеси из головки с постоянной скоростью, однако не позволяют создать непрерывный процесс.

Благодаря простоте управления и надежности в работе червячные машины можно комплектовать в агрегаты и создавать механизированные и автоматизированные поточные линии (протекторные, камерные и др.).

При шприцевании резиновых заготовок с помощью двух червячных машии в одну головку можно получить сложные профильные заготовки из резиновых смесей различного состава.

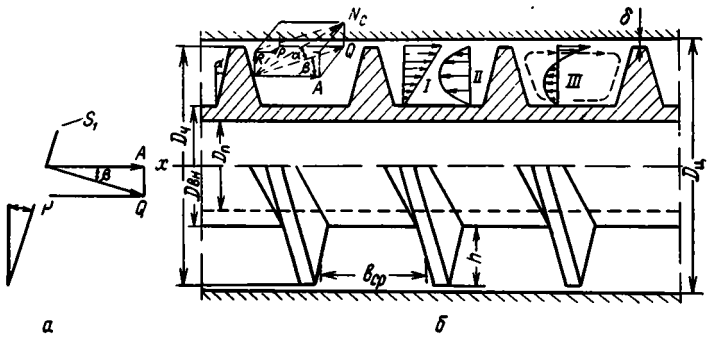
Процесс шприцевания

За время пребывания в червячной машине материал претерпевает существенные изменения. По длине нарезанной части червяка можно условно выделить три зоны: питания (приемную), сжа-

ия и пластикации (рабочую) и нагнетания (выпускную, или зону вления).

териал обрабатывается в канавках нарезной части червяка воздействием внешних сил (крутящего момента).

зоне питания материал из загрузочной воронки захватывает нарезкой червяка, перемещается вдоль цилиндра и уплотняет результате сопротивления со стороны головки, а также вслед уменьшения объема винтовой канавки червяка.



ис. IV.56. Развернутая винтовая линия одного витка нарезки червяка (*а*) и диаграммы скоростей течения материала в канавке нарезной части червяка по направлению оси *XX* и действующей силы N_c(*A*, *P* и *R*) (*б*):

— диаграмма скорости вынужденного (поступательного) течения; *II* — диаграмма скорости противотока (условная); *III* — результирующая скорость; $D_н$, $D_{ви}$ — наружный и внутренний диаметры червяка; $D_п$, $D_ц$ — диаметры полости и цилиндра; $b_{ср}$ — средняя ширина нарезки; *h* — глубина канала нарезки; δ — радиальный зазор; S_1 — длина развернутой винтовой линии; (— — —) — местные циркуляционные токи.

В зоне сжатия и пластикации идет процесс перемешивания, сопровождаемый повышением температуры.

В зоне нагнетания червяк выполняет функцию винтового насоса.

Червяк расположен во внутренней полости рабочего цилиндра (или в цилиндрическом стакане); радиальный зазор между внешней поверхностью червяка и внутренней поверхностью цилиндра δ равен 0,1—2 мм, т. е. 0,002—0,005 $D_ч$. Канавка с определенным профилем нарезки расположена по винтовой линии; угол подъема винтовой линии нарезки β зависит от шага t нарезки. Рабочий объем ограничивается профилем нарезки, внутренней поверхностью цилиндра и длиной винтовой линии на рабочей части червяка.

На рис. IV.56 дана развернутая винтовая линия S_1 одного витка нарезки при одном обороте червяка $S_1 = \frac{\pi D_ч}{\cos\beta}$.

Число рабочих витков z при постоянном шаге можно определить из уравнения

$$z = \frac{L_ч}{t} = \frac{mD_ч}{kD_ч} = \frac{m}{k}$$

где $L_ч$ — длина нарезки червяка по его оси; t — шаг нарезки; m — отношение длины нарезки к диаметру червяка (принимается равным 3—16); $k = \pi \operatorname{tg}\beta$ — коэффициент, зависящий от угла наклона винтовой линии нарезки; $D_ч$ — диаметр червяка (в червячных машинах применяют цилиндрические червяки диаметром 32, 63, 90, 125, 160, 200, 250 мм).

Длину нарезной части червяка $L_ч$ рассчитывают по формуле

$$L_ч = mD_ч$$

Длину рабочего канала S по винтовой линии нарезки можно определить по формуле

$$S = S_1 \frac{m}{k} = \frac{\pi D_ч}{\cos\beta} \cdot \frac{m}{k}$$

Характер технологического процесса зависит от профиля нарезки, глубины шага, ширины гребня и радиального зазора δ, а также от реологических свойств материала, температурного режима, коэффициентов трения при движении материала вдоль стенки рабочего канала и других факторов. Секундная подача материала при установившемся процессе во всех зонах одинакова. В зависимости от направления вращения червяка одна из стенок профиля нарезки оказывает давление на материал нормально к своей поверхности с силой N_c. Разложим эту силу на три составляющие: осевую A, окружную P и радиальную R. Зная углы наклона винтовой линии β и профиля нарезки α, эти силы можно выразить аналитически:

$$A = Q\cos\beta; \quad P = Q\sin\beta; \quad R = Q\operatorname{tg}\alpha$$

где $Q = N_c \cos\alpha$.

Сумма всех составляющих ΣA, ΣP и ΣR дает равнодействующую.

В современных червячных машинах применяют цилиндрические червяки с переменным шагом и постоянной глубиной нарезки или с постоянным шагом и убывающей глубиной нарезки. Постепенное убывание шага или глубины нарезки при постоянстве шага называется *степенью сжатия червяка*. Степень сжатия червяка изменяется от 1,2 до 2,0.

Окружное усилие $P_{ср}$ можно определить по формуле

$$P_{ср} = \frac{102N}{V_{ср}}$$

где N — расходуемая мощность, кВт; $V_{ср}$ — окружная скорость нарезки червяка, м/с.

Зная $P_{ср}$, можно определить осевое усилие A на червяке и радиальное усилие R.

Шаг оказывает большое влияние на соотношение сил P, A и R. При увеличении шага возрастают осевая подача материала за один оборот и окружное усилие P, в то время как осевое усилие A и продолжительность пребывания материала в рабочей зоне уменьшаются. При прямоугольном профиле нарезки угол α и радиаль-

ная сила R равны нулю, что уменьшает турбулентность течения материала.

На рис. IV.56, *б* даны диаграммы скоростей течения. По диаграммам скоростей течения материала можно установить распределение скоростей при течении смеси, перемещаемой червяком, совершающим одновременно поступательное и вращательное движение. При вращении червяка создается вынужденный поток *(I)*, скорость которого, а следовательно, и производительность возрастают пропорционально частоте вращения червяка. При повышении скорости противотока скорость вынужденного потока уменьшается *(II)* за счет противодавления профилирующей головки. Диаграмма *III* показывает значение результирующей скорости.

Объемную производительность $V_{об}$ червячной машины можно определить из следующего соотношения:

$$V_{об} = V_в - V_{пр} = \alpha n F_d - \frac{\varphi}{\eta_{эф}} F_p \frac{P_г}{L_ч}$$

где $V_в$ — производительность при вынужденном потоке; $V_{пр}$ — потеря производительности вследствие противотока; $\alpha = \frac{1}{2} \cdot \pi^2 D_ч^2 h \sin\beta \cos\beta$; $\varphi = \frac{1}{2} \pi D_ч h^3 \sin^2\beta$ — характеристики, учитывающие геометрические размеры червяка (здесь h — глубина канала нарезки червяка); n — частота вращения червяка; F_d, F_p — форм-факторы (коэффициенты, учитывающие отношение глубины канала нарезки червяка к ее ширине); $\eta_{эф}$ — эффективная вязкость резиновой смеси; $P_г$ — давление резиновой смеси в головке.

Взаимозаменяемость червячных машин определяют по формуле:

$$D_1 n_1 = D_2 n_2$$

где D_1, D_2 — диаметры червяков; n_1, n_2 — частоты их вращения.

Продолжительность пребывания материала в рабочем цилиндре червячной машины T можно определить по формуле

$$T = \frac{60}{n} \cdot \frac{m}{k}$$

где n — частота вращения червяка при постоянном шаге.

При перемещении резиновой смеси в червячной машине она разогревается, уплотняется и гомогенизируется. Степень разогрева смеси и давление на выходе зависят от длины червяка, его диаметра, создаваемой им степени сжатия, вязкости смеси и других факторов.

В шприц-машинах с различным диаметром червяка ($L_ч/D_ч$ = =5,5) при переработке резиновых смесей одного состава создается определенное давление:

	Диаметр червяка, мм			
	60	125	200	250
Максимальное давление при закрытой головке, МПа	44	42	34	15
Рабочее давление, МПа	8—15	10—15	7—10	6—9

Давление повышается с увеличением вязкости смеси и длины червяка. При интенсивном разогреве смеси в червячной машине возможна ее преждевременная вулканизация. Поэтому червяк и цилиндр машины охлаждают водой. При установившемся режиме червячная машина работает по принципу свободного от пульсаций давления насоса, подающего термически однородный материал при постоянном давлении с постоянной производительностью.

Червячные машины

Конструкция червячной машины показана на рис. IV.57. В цилиндрическом корпусе, смонтированном на станине, запрессована износостойкая гильза, в которой вращается червяк. Червяки нередко изготавливают составными из двух частей: рабочей и хвостовой. Это объясняется тем, что хвостовая часть, обеспечивающая опору червяка в радиальных и упорном подшипниках, испытывает

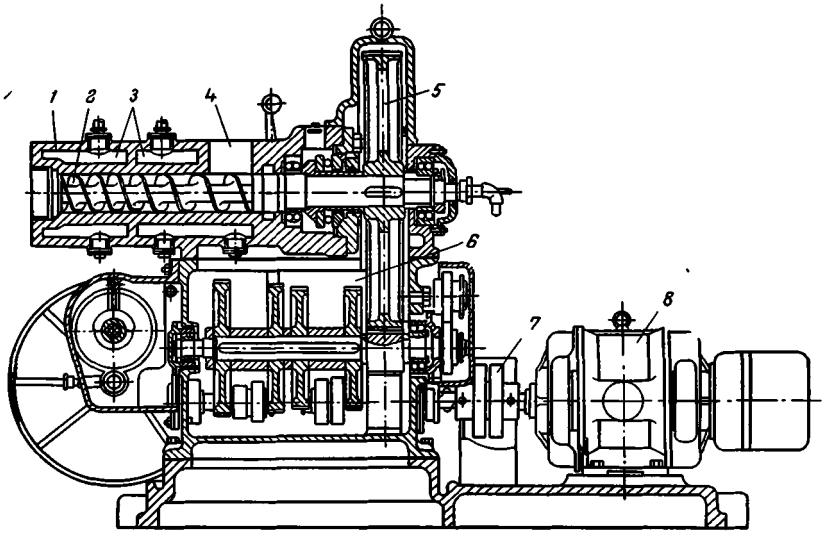


Рис. IV.57. Червячная машина:

1 — цилиндр; *2* — червяк; *3* — полости в цилиндре (для нагревания и охлаждения); *4* — загрузочное окно; *5* — приводная шестерня; *6* — коробка скоростей; *7* — упругая муфта; *8* — электродвигатель.

значительные напряжения кручения и изгиба и материал его должен обладать достаточными прочностью и вязкостью. Рабочую часть червяка (нарезную) изготавливают из высококачественной стали; ее подвергают термической обработке до твердости поверхности HRC 78—82 и шлифуют для снижения коэффициента трения.

Червяк приводится во вращение от электродвигателя постоянного тока через редуктор. Электродвигатель позволяет проводить бесступенчатое регулирование частоты вращения. В маломощных

ервячных машинах регулирование частоты вращения производит-я с помощью коробки скоростей, соединяемой с асинхронным коротказамкнутым электродвигателем переменного тока клиноременной передачей. Иногда применяют четырехскоростной электродвигатель переменного тока. Температурный режим в червячной машине поддерживается с помощью охлаждающей воды или пара, подаваемых в полости корпуса, червяка и головки, и регулируется автоматически терморегуляторами и термопарами. Кроме того, возможно ручное регулирование температуры при помощи вентилей.

В начале работы части машины подогревают, а при установившемся режиме обычно охлаждают; только в зоне загрузки цилиндрический корпус подогревают паром.

Червячные машины в зависимости от отношения длины нарезной части к наружному диаметру червяка подразделяют на машины горячего (МЧТ) питания ($L_ч/D_ч$=3,5—4 при $D_ч$=160—400 мм и $L_ч/D_ч$=5—10 при $D_ч$=32—120 мм) и холодного (МЧХ) питания ($L_ч/D_ч$=10—16 при $D_ч$=63, 90, 125 мм).

Червячные машины горячего и холодного питания выпускают с вакуум-отсосом (МЧТВ и МЧХВ). В табл. IV.8 дана техническая характеристика некоторых червячных машин, применяемых для формования резиновых смесей.

Таблица IV.8. **Техническая характеристика некоторых червячных машин, применяемых для формования резиновых смесей**

Тип червячной машины	Диаметр червяка, мм	Отношение $L_ч/D_ч$	Частота вращения, об/мин	Степень сжатия червяка	Мощность электродвигателя привода, кВт	Производительность, кг/ч
МЧТ 32×5	32	5	20—100	1:2; 1:1,55	4,5	10—20
МЧТ 63×5	63	5	20—100	1:2; 1:1,48	14	40—140
МЧТ 90×5	90	5	20—70	1:2; 1:1,5	25	120—330
МЧТ 90×10	90	10	20—70	1:2; 1:1,5	32	120—330
МЧТ 125×5	125	5	14—70	1:1,99; 1:1,51	32	240—750
МЧТ 160×4	160	4	12—50	1:1,72	55	300—900
МЧТ 200×4	200	3,8	25—85	1:1,32	75	500—1 000
МЧТ 250×3	250	4,24	25—85	1:1,27	125	750—1 500
МЧТ 400×3	400	4,38	12—48	1:1,5	320	3 000—10 000
МЧХ-63	63	10	20—70	—	21,4	—
МЧХ-90	90	10	20—70	—	44,4	—
МЧХ-125	125	10	20—70	—	57,4	—
МЧХВ-63	63	16	20—70	—	25	—
МЧХВ-90	90	16	20—70	—	55	—
МЧХВ-125	120	16	20—70	—	75	—
МЧХВ-160	160	16	4—48	—	125	—
МЧХВ-250	250	22	10—40	—	350—400	—

В червячной машине холодного питания резиновая смесь в виде ленты подается непрерывно в загрузочное отверстие. Червяк, вращаясь, захватывает материал и перемещает его в сторону головки и профилирующего инструмента. При этом материал подвергается

интенсивным деформациям, главным образом сдвигового характера, нагревается и размягчается. При использовании таких червячных машин появляется возможность отказаться от подогревательных вальцов, уменьшить расход электроэнергии и воды для питания вальцов, упростить обслуживание червячных машин, автоматизировать процесс их питания, обеспечить получение заготовок высокого качества и постоянных размеров, улучшить условия разогревания и обеспечить постоянство теплового режима шприцевания.

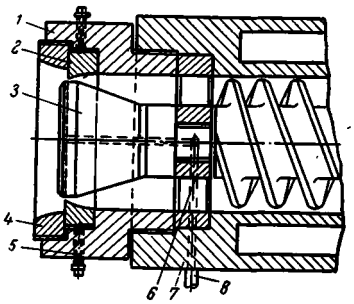


Рис. IV.58. Формующая головка червячной машины:

1 — корпус головки; *2* — мундштук; *3* — дорн; *4* — упорная гайка; *5* — центрирующий болт; *6* — дориодержатель; *7* — корпус цилиндра; *8* — ниппель для подачи воздуха с тальком.

Для уменьшения тепловыделений, приводящих к подвулканизации резиновых смесей, улучшения их смешения в шприц-машинах холодного питания увеличивают глубину нарезки червяка, а на самом червяке наносят дополнительную нарезку.

Червячные машины холодного питания с вакуум-отсосом применяют для изготовления беспористых профильных изделий, вулканизуемых при атмосферном давлении, и дегазации резиновых смесей. В зоне вакуумирования таких машин нарезку червяка делают более глубокой для обеспечения заполнения зоны резиновой смесью не более чем на 50%. Уменьшение объема заполнения достигается также установкой на червяке специального разделительного кольца, ограничивающего поступление смеси из загрузочной зоны. В зоне вакуумнрования с помощью вакуум-насоса поддерживается остаточное давление порядка 23 кПа.

Профилирование резиновых смесей происходит в формующей головке (рис. IV.58). Мундштук предназначен для придания резиновой смеси определенной формы, а дорн — для получения внутренней полости в заготовке. Заготовки после выхода из головки несколько изменяют свои размеры вследствие эластического восстановления резиновой смеси, что учитывают при конструировании профилирующих шайб.

На практике применяют головки разнообразных конструкций. При Т-образной или косой форме головки, смесь поступает под углом к оси дорна, что позволяет наносить ее на специальные дорны при производстве рукавов или в виде резиновой оболочки на провода при производстве кабелей.

Производительность червячной машины $П$ (кг/ч) определяют по формуле

$$П = 60 \frac{\pi D_{ср}}{\cos \beta} F_{ср} i n \rho \lambda$$

где $D_{ср} = \frac{D_ч + D_{вн}}{2}$ — средний диаметр червяка, м (здесь $D_ч$, $D_{вн}$ — наружный и внутренний диаметры червяка); $F_{ср} = b_{ср} h$ — поперечное сечение канавки червяка, м² (здесь $b_{ср}$ — ширина канавки по среднему диаметру, м; h — глубина канавки, м); i — число заходов червяка (для однозаходного $i=1$, а для двухзаходного $i = 2$); n — частота вращения, об/мин; ρ — плотность резиновой смеси, кг/м³; λ — коэффициент заполнения объема канавки червяка резиновой смесью, равен 0,05—0,3.

Степень заполнения объема канавки червяка смесью зависит от ее состава и реологнческих свойств, а также от конструкции головки и червяка, скорости шприцевания и других факторов.

Производительность червячных машин прямо пропорциональна частоте вращения червяка. При повышении противодавления в профилирующей головке снижается производительность машины.

Определить коэффициент заполнения объема канавки представляется довольно трудным, поэтому производительность червячной машины часто рассчитывают по массе выпускаемой заготовки:

$$П = 60VG$$

где V — скорость выхода заготовки из головки, м/мин; G — масса 1 м заготовки.

Регулирование и контроль процесса шприцевания

Основной задачей процесса шприцевания является выпуск заготовок резиновых смесей строго определенного профиля. При шприцевании в профилирующих отверстиях головки развиваются высокие скорости и напряжения сдвига. Выходящая из профилирующего отверстия заготовка изменяет свою форму: увеличивается в сечении и сокращается в длину, т. е. дает усадку по длине. При очень высоких скоростях шприцевания появляется опасность возникновения эластической турбулентности, резко искажающей профиль изделия.

Для уменьшения усадки профилируемой заготовки необходимо повысить температуру резиновой смеси, увеличить длину профилирующего отверстия и снизить скорость шприцевания. Изменяя техиологические параметры процесса (температуру и скорость шприцевания), можно регулировать усадку заготовок.

Усадка, определяемая высокоэластической составляющей общей деформации, существенно зависит от состава резиновой смеси и значительно снижается при увеличении степени наполнения резиновых смесей, а также при введении в них добавок (фактисов, сшитых каучуков, «межструктурных» пластификаторов и др.), ускоряющих структурную релаксацию.

Смеси, обладающие небольшой эластичностью, можно шприцевать с повышенной скоростью.

Скорость шприцевания уменьшается при введении в резиновые смеси компонентов, повышающих ее адгезию к металлу (битумов и смол).

Для обеспечения высоких скоростей шприцевания высоковязких смесей используют приводы большой мощности, при этом возможно повышение теплообразования, а следовательно, и подвулканизация резиновых смесей, что ограничивает применение высоких скоростей при шприцевании высоковязких смесей.

Для получения шприцуемых изделий с гладкой поверхностью необходимо поддерживать определенную температуру в зонах червячной машины и правильно выбрать мундштук. Главными причинами получения заготовок с шероховатой поверхностью являются:

пониженная температура цилиндра или мундштука (заготовка имеет волнистую поверхность);

слишком высокая температура цилиндра или мундштука (на поверхности шприцуемого изделия образуются царапины и надрывы).

Гладкость поверхности резиновой заготовки во многом зависит от формы внутренней полости мундштука; выступы и острые углы значительно затрудняют прохождение резиновых смесей. Для предотвращения волнистости выходное отверстие мундштука должно плавно суживаться.

В шприцованных заготовках наблюдается ориентационный (каландровый) эффект, который увеличивается с повышением скорости шприцевания и уменьшением толщины заготовки.

Шприцованные заготовки высокого качества можно получить при строгом соблюдении температурного режима (по зонам) червячной машины.

В шприц-машинах горячего питания температуру регулируют в трех зонах: питания (в загрузочной части корпуса), сжатия (передней части корпуса) и нагнетания (в головке). В машинах холодного питания регулирование температуры осуществляется в пяти (шести) зонах; питания, сжатия, пластикации, вакуумирования и нагнетания. Температура в головке (в зоне нагнетания) поддерживается автоматически в пределах 30—140 °С с точностью до ±1 °С; в других зонах — вручную с помощью вентилей, установленных на магистралях подачи холодной воды и пара. Контроль и регулирование температуры производятся с помощью термопар. Приборы теплового контроля и автоматики размещены на специальном щите управления процессом.

На некоторых машинах у входного отверстия устанавливают питательные валки, расположенные параллельно оси червяка, что позволяет обеспечить равномерное питание машин при постоянном зазоре между валками и наличии запаса резиновой смеси.

При установке питательных валиков производительность машины при одной и той же скорости червяка повышается приблизительно на 15% по сравнению с производительностью при питании вручную.

Существенное влияние на процесс шприцевания оказывает температура резиновой смеси, подаваемой в шприц-машину. При изменении температуры питающей смеси нарушается режим шприцевания, что приводит к получению заготовок неправильного профиля. В червячных машинах холодного питания резиновые смеси подают при температуре 18—23 °С, это значительно облегчает регулирование температурного режима в этих машинах.

Качество шприцованных заготовок контролируют непрерывным их взвешиванием на весовом транспортере или измерением размеров. Колебания массы заготовок определенной длины не должны превышать 2—3%.

Поточные линии для массового выпуска шприцованных заготовок определенного профиля (протекторных, камерных и др.) состоят из разогревательных и питательных вальцов, червячных машин, отборочных и весовых транспортеров, устройств для охлаждения непрерывного шприцованного профиля и разрезания его на заготовки определенных длины или массы. Широкое применение получили непрерывные поточные линии для шприцевания и вулканизации длинномерных профильных изделий (различных уплотнителей, кабелей, рукавов и др.).

ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ РАСКРОЯ ЗАГОТОВОК

Большое число резиновых изделий изготавливают методом конфекции (сборки) из раскроенных деталей. Эти заготовки на первой стадии обработки получают из резиновых смесей шприцеванием или каландрованием. При последующей обработке заготовки раскраивают на различных резательных машинах (продольно-, поперечно- и диагонально-резательных машинах и специальных станках) при помощи плоских, дисковых, спиральных и ленточных ножей или вырубают (штампуют) на вырубных штамповочных прессах и других специализированных машинах при помощи разнообразных по форме штанцевых ножей, имеющих замкнутый контур.

Раскрой прорезиненных тканей. Ткани можно раскраивать вдоль или поперек основы или по диагонали под определенным углом. *Углом раскроя* при разрезании заготовок на диагонально-резательной машине называют угол между линией отреза и перпендикуляром к направлению нитей основы. Угол раскроя прорезиненных материалов зависит от конструкции изделия и назначения заготовки (в шинном производстве корд раскраивают под углом 25—37°, а другие ткаии — под углом 45°). Усилия резания во всех трех направлениях неодинаковы; наибольшее усилие требуется при разрезании основы в поперечном направлении, наименьшее — в долевом. Усилие резания зависит от типа ножа, скорости резания, а также от условий резания (неподвижная или движущаяся ткань).

Усилие резания повышается с увеличением скорости движения ткани. Обычно ткань перемещается со скоростью 20—25 м/мин; применяют и более высокие скорости. Окружная скорость дискового ножа 20—30 м/с, а скорость ленточного ножа 16—20 м/с.

Ткаии вдоль основы режут на продольно-резательных станках, поперек основы — на ротационных ножах, по диагонали — иа горизонтальных или вертикальных диагонально-резательных машиах. Большей частью резательные машины агрегируют с раскаточной стойкой, компенсатором и приемным устройством (транспортером, закаточным механизмом). Для разрезания ткани в продольном направлении часто применяют комплект дисковых ножей, установленных на вращающемся валке, в агрегате с каландром. Горизонтальная диагонально-резательная машина в агрегате с большим прнемным транспортером занимает значительную площадь и имеет небольшую производительность (до 16 отрезов в минуту). Ткань режется дисковым иожом, расположенным на каретке, при движении ножа только в одном направлении (рабочий ход ножа); при этом ткань приподнимается специальной лапкой, направленной в одну сторону. Управление агрегатом довольно сложно, так как его привод осуществляется от нескольких электродвигателей: для закатки прокладочного холста и подачи разрезаемого материала; перемещения каретки с ножом (реверснвный электродвигатель); вращения дискового ножа; приведения в движение приемного транспортера (электродвигатель или пневматический привод). Работа всех электродвигателей привода должна быть синхронной. В агрегатах, включающих горизонтальиые диагонально-резательные машины, для разрезания заготовок применяют двухсторонние плоские ножи, что позволяет повысить производительность машины до 30—40 отрезов в минуту и упростить приводные устройства. Значительно меньшую площадь занимает агрегат с вертикальной диагонально-резательной машиной, производительность которой составляет до 40 отрезов в минуту. Управление агрегатом более простое, так как его привод осуществляется только от двух электродвигателей (один для раскаточной стойки, а другой для резательной машины). На вертикальной машине ткань режут плоским ножом, закрепленным в каретке, движущейся возвратно-поступательно по поперечной траверсе (от кривошипно-шатунного механизма). Ткань подается к режущему устройству вторым кривошипно-шатунным механизмом с помощью питательного барабана. Оба механизма работают синхронно от одного электродвигателя: рабочий ход ножа совпадает с холостым ходом механизма подачи ткани, а рабочий ход механизма — с холостым ходом каретки. Ткань прижимается к траверсе специальной планкой, чтобы не нарушалась правильность отреза. Резательную машину включают посредством конической фрикционной муфты. При использовании ротационной диагонально-резательной машины довольно легко механизировать процесс раскроя тканей по диагонали, а следовательно, и обеспечить непрерывность и поточ-

ность процесса. Несмотря на эти преимущества, ротационные резательные машины не получили широкого распространения вследствие сложностн изготовления спиральных ножей и трудности перехода от одного размера и угла резания заготовок к другому.

Раскрой деталей из листовой смеси. Для раскроя листованной резиновой смеси широко применяют ленточные ножи; при этом из листов резиновой смеси собирают многослойный настил (до 20—30 слоев), который и подают на стол ленточного ножа. Нож представляет собой бесконечную стальную ленту с режущей кромкой, надетую на шкивы; толщина ножа 0,1—0,6 мм, ширина 8—12 мм, длина 4—5 м.

Толщина настила зависит от вылета ленточного ножа, т. е. от расстояния между рабочей и холостой ветвями ленточного ножа (в плоскости стола).

Двухосные машины с двумя шкивами имеют вылет до 0,8—1,0 м, трехосные с тремя шкивами — до 1,5—1,8 м. Режущая кромка стального ножа затачивается во время работы машины на специальном приспособлении, периодически включаемом при ее затуплении.

Заготовки раскраивают обычно по металлическому шаблону, чем достигается правильность формы и точность их размеров.

Раскрой деталей на вырубных прессах. На вырубных прессах изготавливают резинотканевые и резиновые детали разнообразных форм и размеров.

Детали вырубают, ударяя верхней подвижной траверсой пресса по штанцевому ножу, расположенному на многослойном настиле резиновой смеси или ткани; настил помещен на столе пресса. Штанцевые ножи, имеющие замкнутую конфигурацию, соответствующую форме детали, изготовляют из стали толщиной 6—8 и шириной 55—70 мм. Внутренняя полость ножа расширяется кверху на 2—3 мм для более свободного прохода вырубленных деталей. Лезвие ножа затачивают с наружной стороны на высоту 25—30 мм.

Чтобы лезвие ножа не тупилось при ударах, на стол укладывают мягкую торцовую доску (подушку).

Для уменьшения отходов при вырубке, а также для более полного использования поверхности настила на ней часто делают предварительную разметку при помощи специальных трафаретов. При подготовке настила для вырубки деталей нельзя допускать образования складок на листах или ткани, а также укладывать листы с неровными кромками и другими дефектами, приводящими обычно к увеличению отходов и брака.

Некоторые детали (подошвы, шпоры для резиновой обуви, различные прокладки и кольца для резиновых технических изделий) раскраивают на специальных подошво-, шпоро-, полоскорезательных машннах и других автоматических станках.

Технология сборки многослойных изделий зависит от их вида, масштабов производства и технологических свойств прнменяемых

материалов. При сборке используют специальную оснастку — колодку для обуви, дорны для рукавов и др., а также специальное оборудование — сборочные станки для автопокрышек, клиновых ремней, оплеточные, навивочные и комбинат-машины для рукавов и др. В процессе сборки для получения монолитных изделий из отдельных деталей и заготовок и повышения их адгезии друг к другу необходимо повышать давление в местах контакта отдельных деталей, а в некоторых случаях освежать их растворителями или промазывать растворами эластомеров (резиновыми клеями).

Литература

Мак-Келви Д. М. Переработка полимеров. Пер. с англ. М., «Химия», 1965. 444 с.

Переработка термопластических материалов. Под ред. Э. Бернхардта. Пер. с англ. Под ред. Г. В. Виноградова. М., Госхимиздат, 1962. 747 с.

Торнер Р. В. Основные процессы переработки полимеров (теория и методы расчета). М., «Химия», 1972. 456 с.

Бекин Н. Г., Шанин Н. П. Оборудование заводов резиновой промышленности. Л., «Химия», 1969. 376 с.

Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичёв В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М., «Химия», 1969. 368 с.

Машины и аппараты резинового производства. Под ред. Д. М. Барскова. М., «Химия», 1975. 600 с.

Волнухин Б. И., Баденков П. Ф. Обрезинивание шинного корда. Темат. обзор. Сер. «Производство шин». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 58 с.

Скачков А. С., Левин С. Ю. Оборудование предприятий резиновой промышленности. М., «Высшая школа», 1968. 347 с.

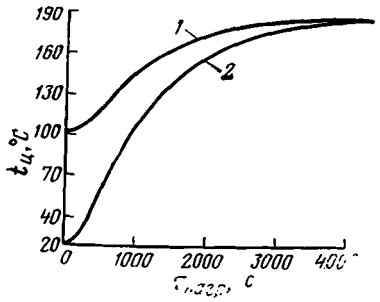
Красовский В. Н., Воскресенский А. М. Сборник примеров и задач по технологии переработки полимеров. Минск, «Высшая школа», 1975. 320 с.

Виноградов Г. М., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., «Химия», 1977. 440 с.

Глава 19

ВУЛКАНИЗАЦИЯ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Вулканизация является заключительным процессом при производстве разнообразных резиновых изделий. В процессе вулканизации уменьшается пластичность резиновых смесей и постепенно увеличивается эластичность вулканизата, улучшаются его физико-механические свойства, сильно возрастают прочность при растяжении, относительное удлинение, морозостойкость, теплостойкость, электрическое сопротивление, снижается способность вулканизатов набухать в органических растворителях и т. д. В состав резиновых смесей входят вулканизующие агенты, действие которых проявляется при повышенных температурах. Для того, чтобы свулканизовать сырые резиновые смеси, необходимо повысить их температуру до определенного значения и выдержать изделие при этой температуре, в течение времени, достаточного для получения вулканизата с оптимальными технйческими свойствами. Продолжительность нагревания при определенной температуре до оптимальной степени структурирования зависит от состава резиновой смеси. Быстрый прогрев заготовки до определенной постоянной температуры возможен только при ее очень малой толщине (до 1,5 мм). При вулканизации толстостенных изделий процесс проходит при непрерывном возрастании температуры во внутренних слоях, так как их прогрев, ввиду малой теплопроводности резиновой смеси протекает медленно. На рис. IV.59 показаны кривые изменения температуры в центре пластины толщиной 40 мм, нагреваемой с обеих сторон вследствие передачи тепла от стенок формы, имеющих температуру 190 °С. Скорость изменения температуры внутри заготовки резиновой смеси в условиях нестационарного теплового процесса зависит от теплофизических характеристик формы и размера вулканизуемой заготовки, условий теплообмена и вида теплоносителя. На скорость изменения температуры может оказать влияние тепловой эффект вулканизации, обусловленный природой и содержанием вулканизующего агента. При небольшом содержании серы (до 3 масс. ч.) он незначителеи (рис. IV.60).



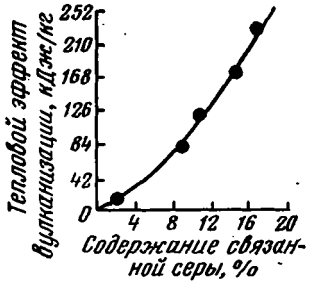


Рис. IV.59. Зависимость температуры в центре пластины $t_ц$ толщиной 40 мм от продолжительности нагревания $\tau_{нагр}$ при $t_{нагр}=190$ °С от начальной температуры $t_0=100$ °С (кривая *1*) и $t_0=20$ °С (кривая *2*).

Рис. IV.60. Зависимость теплового эффекта вулканизации смеси на основе НК от содержания связанной серы при температуре вулканизации 150 °С.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАУЧУКОВ И РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Теплофизическими характеристиками, определяющими скорость прогрева материала при нагревании являются коэффициенты теплопроводности λ, объемной теплоемкостй C_p, температуропроводности a, которые связаны между собой соотношением:

$$a=\frac{\lambda}{C_p}$$

Повышение температуры в материале при подведении к нему определенного количества тепла обратно пропорционально его объемной теплоемкости.

Теплофизические характеристики некоторых каучуков при различных температурах представлены в табл. IV.9.

Теплопроводность (и температуропроводность) каучуков на несколько порядков меньше теплопроводности металлов, что существенно затрудняет прогрев резиновых смесей при вулканизации. С изменением температуры теплофизические характеристики каучуков изменяются незначительно. При введении ингредиентов в каучук теплофизические свойства резиновых смесей изменяются в зависимости от объемного содержания вводимого компонента. Теплопроводность сильно возрастает при введении технического углерода (особенно, образующего цепочечные структуры). Ниже

Таблица IV.9. **Теплофизические характеристики некоторых каучуков**

Материал	Теплопроводность, λ, Вт/(м·К)			Объемная теплоемкость, $C_\rho \cdot 10^{-3}$ кДж/(м³·К)			Температуропроводность $a \cdot 10^6$, м²/с		
	20 °С	60 °С	120 °С	20 °С	60 °С	120 °С	20 °С	60 °С	120 °С
Каучуки									
натуральный	0,159	0,165	0,165	1,81	1,93	2,10	0,086	0,080	0,073
бутадиеновый	0,195	0,195	0,195	1,72	1,85	1,97	0,110	0,106	0,096
хлоропреновый	0,182	0,182	0,190	1,93	2,03	2,18	0,092	0,088	0,084
Бутадиен-нитрильный (СКН-18)	0,200	0,200	0,200	1,97	2,06	2,18	0,098	0,094	0,087
Бутилкаучук	0,096	0,096	0,096	1,85	1,97	2,14	0,079	0,065	0,061
Сталь	45,4	—	—	3,66	—	—	12,5	—	—
Медь	384	—	—	3,36	—	—	114,5	—	—
Свинец	34,9	—	—	1,47	—	—	23,6	—	—

приведена теплопроводность резин на основе СКИ-3, содержащих 60 масс. ч. технического углерода различных марок:

Марка технического углерода	ПМ-50	ПМ-75	ПМ-100	ДГ-100
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,286	0,295	0,303	0,254

Если при вулканизацин температура на поверхности вулканизуемой заготовки будет оставаться постоянной, то для заготовок относительно простой формы (пластина, цилиндр, шар) на основании теории нестационарной теплопроводности можно рассчитать изменение температуры внутри заготовки в процессе нагревания, как функцию безразмерной относительной температуры $\theta_ц$ в центре заготовкн от теплового критерия Фурье

$$Fo = a\tau/R^2$$

где a — коэффициент температуропроводности; τ — продолжительность нагревания заготовки; R — половина толщины нагреваемой заготовки (характерный геометрический размер).

Значения $\theta_ц = f(Fo)$ для тел простой геометрической формы рассчитаны и представлены в виде таблиц в специальной литературе.

Зная $\theta_ц$, из зависимости, приведенной ниже, можно в любой момент времени найти температуру в центре вулканизуемого изделия $t_ц$.

$$\theta_ц = 1 - \frac{t_ц - t_{нач}}{t_в - t_{нач}}$$

где $t_ц$ — температура в центре изделия в искомый момент времени, °С; $t_{нач}$ — начальная температура изделия, °С; $t_в$ — температура на поверхности изделия, °С.

ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

Наиболее часто вулканизацию формованных (или сборных) заготовок проводят в среде теплоносителя с постоянной температурой. В этих условиях скорость нагревания заготовок будет зависеть от коэффициента теплоотдачи α (Вт/м^2·с) и разности температур между греющей средой (теплоносителем) и вулканизуемой заготовкой. Теплоотдача зависит от условий теплообмена и физических параметров теплоносителей. Наиболее широко в качестве теплоносителей в резиновой промышленности используют насыщенный водяной пар, горячий воздух, перегретую воду под давлением, расплавы солей, твердые материалы, находящиеся в псевдоожиженном состоянии, и некоторые другие теплоносители.

Насыщенный водяной пар является одним из наиболее эффективных теплоносителей. Ниже представлена зависимость температуры насыщенного пара от его давления:

Давление, МПа	0,103	0,146	0,202	0,275	0,368	0,40	0,485	0,630	1,022	1,586
Температура, °С	100	110	120	130	140	143	150	160	180	200

Недостатком насыщенного водяного пара является невозможность существенного повышения температуры без повышения давления.

Отдача тепла горячим воздухом и перегретой водой происходит за счет снижения температуры теплоносителя. Чтобы сохранить их постоянными, необходимо создать эффективную принудительную циркуляцию перегретой воды и горячего воздуха путем установки специальных насосов для перегретой воды и вентиляторов для горячего воздуха. Перегретый пар в процессе теплообмена подобен горячему воздуху, если не охлаждается до температуры насыщения.

Коэффициенты теплоотдачи различных теплоносителей в зависимости от условий теплообмена могут быть определены экспериментально или вычислены из соответствующих критериальных зависимостей. Ниже приведены коэффициенты теплоотдачи некоторых теплоносителей:

	Коэффициент теплоотдачи, Вт/м^2·К
Насыщенный пар	1200—17700
Перегретая вода	293—17560
Горячий воздух	0,12—48
Псевдоожиженные горячим воздухом твердые частицы размером 0,05—0,9 мм	270—765

Вследствие небольших коэффициента теплоотдачи и количества переносимого тепла горячий воздух является малоэффективным теплоносителем.

Изменение текущей температуры на поверхности или в центре t вулканизуемой заготовки определенной формы, помещенной в среду теплоносителя, можно рассчитать по формуле

$$\theta = \frac{t - t_{нач}}{t_{ср} - t_{нач}} f\left(Bi,\ Fo,\ \frac{x}{R_1},\ \frac{y}{R_2},\ \frac{z}{R_3}\right)$$

где $t_{ср}$ — температура среды; Bi — критерий Био, равный $\alpha R/\lambda$. Здесь α — коэффициент теплоотдачи; x, y, z, R_1, R_2, R_3 — координаты точек определения температуры изделия.

Рассчитав критерии для различных интервалов времени по соответствующим номограммам для данной геометрической конфигурации заготовок, можно найти значения безразмерной температуры на поверхности и в центре резинового изделия в зависимости от продолжительности нагревания и определить температуру на поверхности и внутри резинового изделия. Распределение температуры внутри и на поверхности резинового изделия зависит от условий теплоотдачи (рис. IV.61). При больших значениях коэффициента теплоотдачи (Bi$\longrightarrow\infty$) температура на поверхности заготовки быстро повышается и становится равной температуре греющей среды (рис. IV.63, *а*) и скорость нагревания заготовки в этом случае будет определяться теплофизическими свойствами резиновой смеси. Если коэффициент теплоотдачи мал ($\alpha\longrightarrow 0$; Bi$\longrightarrow$0), то скорость нагревания поверхности, а следовательно, и скорость прогревания заготовки (рис. IV.63, *б*) будут незначительными вследствие незначительного перепада температур в центре и на поверхности изделия (малый температурный напор).

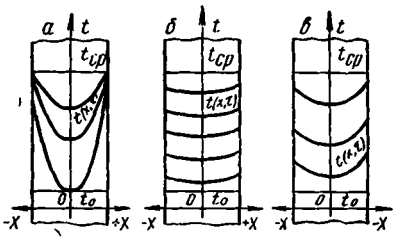


Рис. IV.61. Распределение температуры t в неограниченной пластине по толщине x для различных значений критерия Bi:
а — Bi → ∞; *б* — Bi→0; *в* — (0<Bi<∞); $t_{ср}$ — температура греющей среды; t_0 — начальная температура пластины.

Температуру в различных частях изделия при вулканизации измеряют термопарами.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ ТОЛСТОСТЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Вулканизация толстостенных изделий протекает при переменной температуре, при этом чем больше их толщина, тем больше продолжительность нагревания. Степень вулканизации резины при переменной температуре обычно оценивают по эквивалентному времени вулканизации ($\tau_{экв}$) — условной продолжительности вулканизации при постоянной температуре $t_{экв}$ — которое необходимо затратить, чтобы получить резины, с такими же свойствами в условиях переменных температур реального процесса вулканизации. Эквивалентное время вулканизации можно рассчитать, если известен температурный коэффициент вулканизации K и изменение температуры t в течение всего процесса τ, включающего нагревание резиновых смесей и охлаждение вулканизатов

$$\tau_{экв} = \int_0^{\tau} K^{\frac{t-t_{экв}}{10}} d\tau$$

Эквивалентное время вулканизации рассчитывают методами графического интегрирования. Режим вулканизации толстостенных изделий выбирают таким, чтобы эквивалентное время вулканизации различных частей вулканизуемого изделия совпадало с временем оптимума вулканизации резиновой смеси при постоянной температуре $\tau_{экв}$.

Обычно продолжительность вулканизации толстостенных изделий определяют с помощью специальных номограмм или реометров и вулкаметров с программным изменением температуры в соответствии с ее изменением в реальной точке вулканизуемого изделия.

При вулканизации температуры на поверхности и в центре толстостенных изделий неодинаковы. Если продолжительность процесса будет определяться условиями, необходимыми для обеспечения заданной степени структурирования в центре изделия, то поверхностные слои, особенно при эффективной теплопередаче, окажутся сильно перевулканизованными. Перевулканизация изделий с поверхности тем больше, чем выше температура вулканизации и чем больше толщина изделия, так как скорость прогревания изделий незначительно увеличивается с повышением температуры теплоносителя, а скорость вулканизации очень быстро. Для уменьшения неоднородности свойств при вулканизации толстостенных изделий их не следует вулканизовать при очень высокой температуре. При определении продолжительности вулканизации таких изделий необходимо учитывать, что структурирование особенно в их центре продолжается некоторое время и после окончания нагревания за счет поглощенного тепла. Поэтому не следует в процессе нагревания добиваться полной вулканизации заготовки по всей толщине. Для уменьшения неоднородности прогревания следует проводить ступенчатый нагрев или предварительно подогревать резиновую смесь (см. рис. IV.59). Для изготовления многослойных изделий, полученных сборкой из различных деталей, применяют резиновые смеси с различной кинетикой вулканизации. Резиновые смеси, предназначенные для изготовления внутренних деталей, должны обладать большой скоростью вулканизации. При определении вулканизационных характеристик этих смесей учитывают особенности прогревания изделия.

ВЫБОР РЕЖИМА ВУЛКАНИЗАЦИИ

При выборе режима вулканизации следует учитывать влияние основных технологических факторов на этот процесс, т. е. свойств среды, температуры и давления.

Среда вулканизации. Резиновые изделия вулканизуют в металлических формах или непосредственно в среде теплоносителя. При выборе теплоносителей необходимо знать не только их теплофизические свойства, но и влияние на свойства резиновых изделий при контакте с ними.

Так, при вулканизации в среде горячего воздуха кислород вызывает окисление резин, что значительно ухудшает их свойства. При вулканизации в среде насыщенного водяного пара, вследствие конденсации паров на поверхности изделия, изменяются условия теплоотдачи, а, следовательно, происходит неравномерная вулканизация изделия.

При выборе вулканизационной среды также учитывают вид изделия, состав резиновой смеси, применяемое оборудование, особенности ведения процесса и другие факторы.

Температура. Большинство изделий вулканизуют при температуре 140—170 °С, а в некоторых случаях — при 190—200 °С.

При использовании высоких температур появляется возможность сократить продолжительность вулканизации изделий и, следовательно, повысить производительность оборудования. Однако для толстостенных изделий при повышении температуры следует учитывать возможность перевулканизации изделий с поверхности, а также неравномерность их вулканизации по толщине.

При интенсификации процессов вулканизации следует помнить, что иногда при повышении температуры ухудшаются свойства (качество) резин. Так, для резин на основе натурального и изопренового каучуков при температурах вулканизации выше 140 °С характерно резкое ухудшение механических свойств. При увеличении температуры вулканизации резинотканевых изделий наблюдается ухудшение качества прорезиненной ткани, а также снижение прочности ее связи с резиной.

Давление. Вулканизацию резиновых технических изделий можно проводить под избыточным давлением и без давления. Большинство резиновых изделий вулканизуют под давлением. При этом улучшаются внешний вид и физико-механические свойства вулканизатов, а главным образом исключается их пористость, которая является причиной преждевременного разрушения изделий во время эксплуатации.

При нагревании в резиновой смеси возникает внутреннее давление, обусловленное испарением влаги и выделением газообразных веществ, образующихся при распаде ускорителей (особенно ультраускорителей) или при взаимодействии кислот с углекислыми солями с образованием летучих веществ (углекислоты из мела или углекислой магнезии в присутствии стеариновой и других кислот), а также десорбцией абсорбированного и механически поглощенного воздуха. Для получения высококачественных изделий резиновые смеси необходимо вулканизовать под давлением, превышающим внутреннее давление в резиновой смеси.

Для того чтобы предотвратить появление пористости, в резиновые смеси вводят водо- и газопоглощающие вещества (гипс и окись кальция), которые поглощают содержащуюся в смеси влагу, образуя достаточно стойкие химические соединения. Существенное уменьшение порообразования наблюдается при предварительном вакуумировании резиновых смесей в процессе формования

в червячных машинах с вакуум-отсосом. Вакуумированные резиновые смеси можно вулканнзовать без давленя.

Правильный выбор режима применяемых давленнй особенно важен для вулканизации многослойных изделий. Например, в случае преждевременного снижения давления в варочных камерах во время вулканизации автопокрышек возможен брак вследствие образования губчатой резины н расслоения каркаса.

При вулканизации резиновых тканевых изделий давление оказывает большое влияние на глубину проникновения резиновой смесн в ткань; с увеличением глубины проникновения выносливость изделий к многократным изгибам повышается. Глубнна проникновения резиновой смеси в ткань зависит от ее способности растекаться при нагревании, что в свою очередь определяется свойствами исходного каучука и компонентов, входящих в состав смеси.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ В КОТЛАХ

Вулканизацию резиновых изделий в паровой, воздушной или в паро-воздушной средах обычно проводят в котлах под давлением. В некоторых случаях вулканизацию в котлах осуществляют в горячей (перегретой) воде, в среде азота илн других газов. Нанбольшее распространение получил способ вулканизацин в паровой среде, как более дешевый и безопасный, при котором можно сравнительно легко управлять процессом.

Вулканизационные котлы разлнчают по размерам (диаметру и длине), расположению главной оси (горизонтальные и вертикальные), конструкции стенок (одностенные и двухстенные), тнпу затвора крышки (с болтовым и байонетным, т. е. быстродействующим затвором) н способу обогрева (с паровой рубашкой, змеевиком, нагревательнымн секциями — электрообогревом, илн с принудительной циркуляцией теплоносителя). Котлы (рис. IV.62) снабжены арматурой (вентилями для ввода и вывода пара, воды и воздуха, предохранительными и обратными клапанами), контрольно-измерительными прнборами (манометрами, термометрами, расходомерами), автоматическими регуляторами давления, температуры и продолжительности процесса по времени (командоаппараты), а также различными вспомогательными устройствами (рельсами, опорами и другнмн).

Схема автоматического регулирования процессом вулканизации в котле с рубашкой приведена на рис. IV.63. Режимом вулканизации во времени управляют с помощью программного регулятора *9*. Регулятор *7* поддерживает заданное давление внутри котла, а регулятор *8* — необходимую температуру в паровой рубашке. Сдвоенный регулятор температуры *6* предназначен для автоматического управления удалением конденсата нз котла и паровой рубашки. Температуру внутрн котла нзмеряют термометром.

Вулканизационные котлы выпускают на внутреннее давление 0,6 и 1,25 МПа с внутренним диаметром от 800 до 3600 мм и дли-

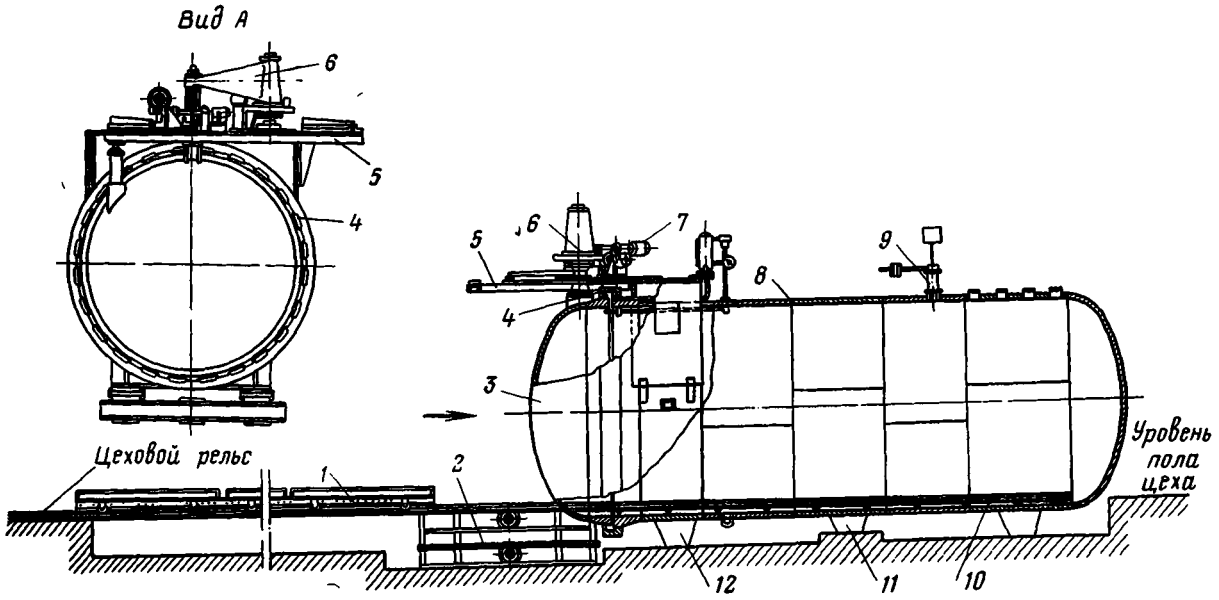


Рис. IV.62. Вулканизационный одностенный котел с байонетным затвором:

1 — тележки; *2* — подъемный мостик; *3* — откидная крышка; *4* — байонетный затвор; *5* — площадка для консольной подвески крышки; *6* — консольная подвеска; *7* — электродвигатель; *8* — корпус котла; *9* — предохранительный клапан; *10* — настил с рельсами; *11, 12* — опоры.

ной до 22 м. Процесс вулканизации в котлах является периодическим и в тепловом отношении нестационарным. Обычно он включает несколько последовательных операций: загрузку аппарата и закрытие крышки; повышение давления и температуры в котле (монотонное или ступенчатое); выдержку резиновых изделий при постоянной температуре; снижение давления в котле; открытие крышки и разгрузку аппарата. В некоторых случаях изделия ох

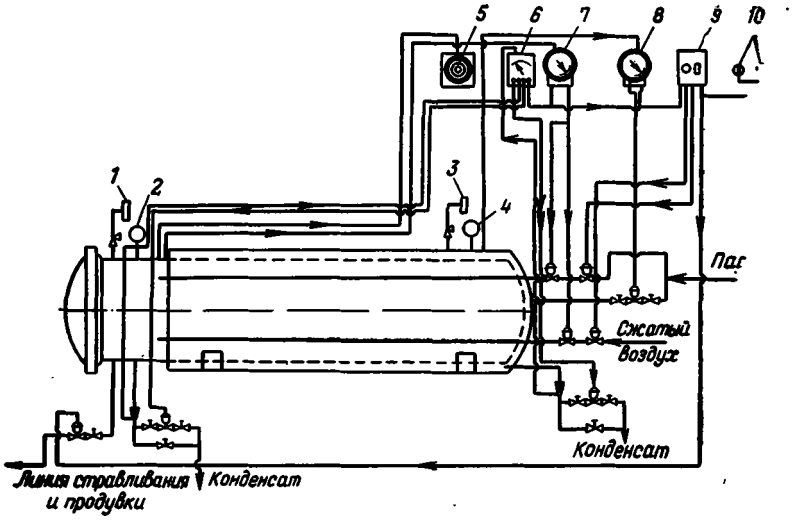


Рис. IV.63. Схема автоматического регулирования процесса вулканизации в котле с рубашкой:

1, 3 — предохранительные клапаны; *2* — манометр для измерения давления в котле; *4* — манометр для измерения давления в рубашке; *5* — самопишущий термометр для измерения температур в котле; *6* — сдвоенный регулятор температуры; *7* — регулятор давления в котле; *8* — регулятор температуры в паровой рубашке; *9* — программный регулятор; *10* — сигнализация.

лаждают в котлах (до выгрузки). Максимальная скорость вулканизации изделий в котлах достигается в среде насыщенного водяного пара при давлении 0,3—0,5 МПа.

Вулканизационные котлы как аппараты, работающие под давлением, находятся под строгим наблюдением Государственной технической инспекции Котлонадзора, которая регистрирует аппараты, выдает разрешение на их установку и осуществляет контроль за эксплуатацией.

Вулканизация в паровой среде. После закрытия крышки внутрь котла подают пар. Пар подводят в котел через специальные трубы, расположенные в верхней зоне аппарата и имеющие один или два ряда отверстий вверху для выхода пара. Чтобы паровой конденсат, случайно образовавшийся (например, при вводе пара в котел), не разбрызгивался, к концам паровых труб присоединяют трубки, под которыми устанавливают желоба для защиты изде-

лнй от конденсата. Внутренний объем котла при его разгрузке и загрузке (перезарядка аппарата) заполнен воздухом. Перед вулканизацией воздух из котла удаляют, так как прн смешенин пара с воздухом давление в котле повышается, а следовательно, изменяется температура насыщенного пара н давление в котле. Кроме того, прн наличии в котле воздуха увеличивается вероятность образования конденсата. В начальный период вулканизации конденсация паров может происходить на поверхности сравнительно холодных невулканизованных изделий. При этом влага проникает внутрь резины, способствуя образованию в изделии пор, вздутий и расслоений. Для уменьшения конденсации напуск пара производят постепенно. Воздух удаляют через патрубок, расположенный в нижней части котла, так как плотность воздуха больше плотности пара и при напуске пара сверху воздух движется внпз. Для устранения возможности появления зон застоя воздуха котел продувают паром.

Уменьшить конденсацию пара также можно при использовании вулканизационных котлов с паровой рубашкой. Конденсат содержит сернистые соединения, поэтому его экономически не целесообразно применять вторично. В некоторых случаях внутри одностенного котла устанавливают нагревательные змеевики, что значительно снижает образование конденсата.

При вулканизации в паровой среде прн 130—150 °С напуск пара обычно происходит в течение 15 мин, спуск его — постепенно (обычно до 10 мин).

Вулканизация изделий открытым способом. Шприцеванные и некоторые конфекционные изделия, обладающие достаточной каркасностью и не изменяющие свою форму в начальный период нагревания, когда процесс структурирования еще не начался, вулканизуют открытым способом. По этому способу можно вулканизовать изделия сложной конфигурации, собранные на колодках, формах илн других основаниях (перчатки, клееную нелакированную обувь, рукава и другие изделия).

Вулканизация изделий в тальке. Для сохранения формы изделия, деформнрующиеся в начальный период вулканизации под действием собственной тяжести (тонкостенные трубки), вулканизуют на противнях в слое талька. Обычно противни закрывают металлическими крышками. Чтобы давление в котле и в противнях было одинаковым, в крышках или в противнях делают отверстия. Так как конденсат, образовавшийся во время вулканизации, поглощается тальком, резина практически никогда не соприкасается с влагой.

Вулканизация изделий, закатанных в ткань. При контакте изделий с влагой возможно изменение их цвета, появление пятен и образование пор. Некоторые изделия перед вулканизацией обматывают полосами ткани, в редких случаях — прорезиненной тканью или даже тонкой резиновой пластиной (викелевка). Обмотка изделий производится с целью защиты их от непосредственного дей-

ствия пара и главным образом предотвращения изменения формы изделия в начальный период вулканизации, когда резиновая смесь начинает размягчаться при нагревании. Кроме того, при обмотке изделие уплотняется.

При вулканизации некоторых рукавов и трубок, надетых на металлические дорны, сырые заготовки обматывают снаружи мокрыми полосами ткани. В процессе вулканизации ткань усаживается, что способствует улучшению формования.

Пластины для офсетного способа печатания складывают лицевыми сторонами, наматывают на барабан, обмотанный тканью, снаружи закатывают в другой кусок ткани и обертывают резиновой пластиной. Резиновая пластина предназначена для защиты вулканизуемых изделий от влаги, поэтому ее закрепляют особенно плотно и тщательно по краям. Подобным способом обматывают и некоторые прорезиненные ткани, вулканизуемые на барабанах.

Вулканизация в воздушной среде. В воздушной среде изделия можно вулканизовать при повышенном давленин и низкой температуре, и при низком давлении и высокой температуре, так как температура воздуха не связана с его давлением. Применение горячего воздуха в качестве вулканизационной среды илн теплоносителя ограничено, так как кислород воздуха при высокой температуре активно взанмодействует с каучуками, входящимн в состав резиновых смесей, что ухудшает механические свойства вулканизатов. Поэтому в воздушной среде изделия при непосредственном нх контакте с воздухом следует вулканизовать при температуре 130—132 °С. Воздух обладает очень плохими теплофизическими свойствами. Вулканизация в воздушной среде очень длительна, что существенно снижает производительность оборудования. Для улучшения теплопередачи необходима интенсивная циркуляция воздушной среды. В воздушной среде с трудом достигается равномерное распределение температуры.

В воздушной среде вулканизуют такие изделия, на свойства которых отрицательно сказывается действие насыщенного пара и образовавшегося прн вулканизации в паровой среде конденсата. Обычно в среде воздуха вулканизуют цветные резиновые изделия, изделия с ворсовой тканью и некоторые другие.

Для проведения нормальной вулканизации в воздушной среде желательно применять активные ускорители, особенно выделяющие серу (тнурам, полнсульфиды или смесь тиурама с производными тназолов). Более эффективно использовать свинцовые и цинковые соли дитиокарбамнновых кислот. Вулканнзацию в среде горячего воздуха без давления проводят в различных термостатах, туннельных вулканизаторах и других аппаратах. Термостаты широко применяют для второй стадии вулканизации изделий на основе силоксанового и фторкаучуков при температуре воздушной среды 200—250 °С.

Паро-воздушная вулканизация. Для некоторых изделий контакт с паром недопустим только в начале вулканизации. Например, ла-

кированную обувь для предотвращения потускнения лака, которое может произойти при воздействии пара на лаковую пленку, приходится вулканизовать в воздушной среде. Однако на получение устойчивой к действию пара лаковой пленки (температура воздуха в котле 100—125 °С) затрачивается меньше времени, чем на проведение всего процесса вулканизации. Учитывая сказанное выше, начали применять комбинированный способ вулканизации — сначала в воздушной среде, затем в паровой. После загрузки лакированной обуви, которую обычно размещают на специальных вагонетках, в котел начинают напускать (обычно в течение 10 мин) воздух, подогретый до 120 °С, до тех пор, пока давление в котле не поднимется до 0,25 МПа. При давлении воздуха 0,25 МПа и температуре около 125 °С, поддерживаемой с помощью змеевиков, изделия вулканизуют в течение 30—35 мин до образования на их поверхности блестящей лаковой пленки. Затем в котел в течение 15—20 мин начинают напускать пар, и когда давление в нем достигает 0,3 МПа, вулканизация изделий будет проходить в паро-воздушной среде при интенсивной циркуляции в течение 15—20 мин. Избыточное давление из котла сбрасывают приблизительно 15 мин, после чего котел разгружают. Общий цикл вулканизации лакированной обуви длится 85—100 мин.

В паро-воздушной среде кроме лакированной обуви можно вулканизовать также цветные тонкостенные изделия. Общий цикл вулканизации, длительность и условия проведения каждой стадии процесса зависят от вида изделия, состава резиновой смеси, конструкции котла и некоторых других факторов.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ В ПРЕССАХ (ФОРМОВАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ)

Для изготовления резиновых изделий сложной конфигурации с высокой плотностью и большой точностью широко используют формовой способ вулканизации в прессах. При этом способе вулканизации одновременно сочетают два процесса — формование методом компрессионного прессования (запрессовки) резиновой смеси в специальные пресс-формы (рис. IV.64) и последующую вулканизацию под давлением. В некоторых случаях эти процессы можно проводить раздельно.

Заполнение пресс-формы резиновой смесью происходит под давлением благодаря вязкотекучим свойствам смеси. Для улучшения текучести смесей их подогревают; резиновые смеси запрессовывают, как правило, в нагретую форму. При этом следует учитывать, что в процессе прессования подвулканизация резиновой смеси не должна происходить до момента полного растекания смеси (до заполнения формы).

Конструкции пресс-форм (рис. IV.65) отличаются большим разнообразием. Для вулканизации изделий в прессах под давлением применяют формы одноместные, а для мелких изделий многомест-

ные. Размеры форм определяют по максимальному использованию поверхности их нагрева, а для удобства обращения с ними — по массе. При выборе материала для изготовления форм необходимо учитывать требования, предъявляемые к ним по прочности, износоустойчивости, невысокой стоимости, химической стойкости, простоте обработки при наличии высокой точности, хорошей теплопроводности и другим. Таким требованиям лучше всего удовлетворяют стали различных марок. В особо ответственных случаях применяют легированные стали.

При конструировании форм необходимо учитывать характер формуемого материала, тепловые коэффициенты расширения и усадки, допускаемое давление, коэффициенты трения, возникающие при растекании смеси в форме, легкость извлечения изделий из формы.

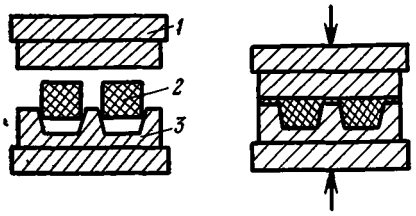


Рис. IV.64. Схема прессования при формовой вулканизации:
1, 3 — верхняя и нижняя полуформы; *2* — заготовка.

Для изделий, не требующих больших усилий прессования, можно применять некоторые легкоплавкие металлы (алюминий, сплавы сурьмы и др.).

Вулканизационные прессы в зависимости от размеров и способа обогрева рабочих плит, давления прессования и вида привода подразделяют на гидравлические, гидромеханические и рычажно-механические с обогревом плит паром, перегретой водой под давлением или электрическим током.

Гидравлический вулканизационный пресс состоит из гидравлического цилиндра, отлитого из специального чугуна или стали, и траверс, соединенных между собой двумя или несколькими рамами или круглыми колоннами.

Внутри цилиндра перемещается плунжер, на котором установлен подъемный рабочий стол. Неподвижная нагревательная плита крепится на верхней траверсе, подвижная — на подъемном рабочем столе. Нередко прессы оборудуют промежуточными подъемными плитами, что позволяет производить загрузку пресса в несколько этажей. Для уменьшения теплопотерь верхние и нижние нагревательные плиты изолированы асбестовыми прокладками. Поверхности нагревательных рабочих плит должны быть тщательно обработаны и строго параллельны.

На рис. IV.66 показан вулканизационный пресс с индивидуальным гидроприводом.

Для получения изделий высокого качества при вулканизации в формах необходимо поддерживать постоянный режим давления в прессе и температуры на поверхности плнт.

Вулканизационные гидравлические прессы оснащены контрольно-измерительными приборами — терморегуляторами и регуляторами давления.

Управление прессом осуществляется с помощью специальной коробки (дистрибутора) вручную, полуавтоматически или автоматически.

Автоматическое управление технологическим режимом производится специальным программным регулятором.

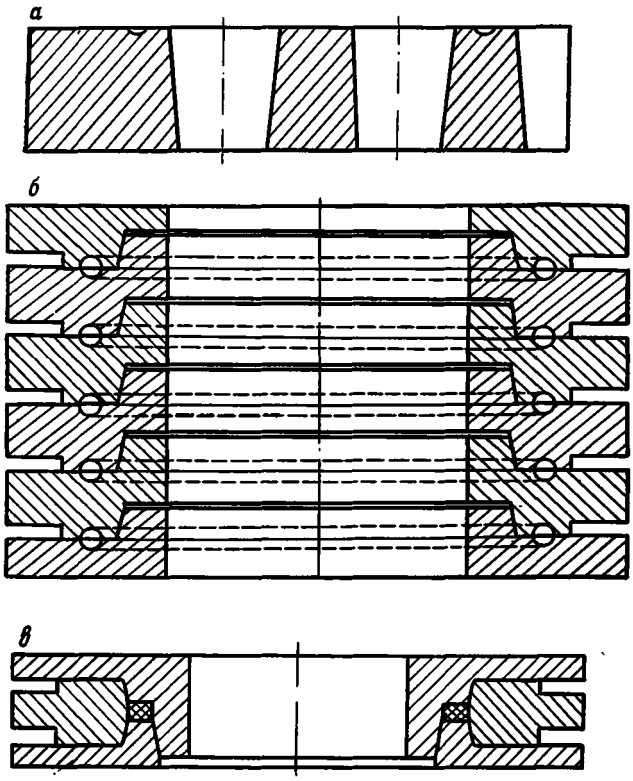
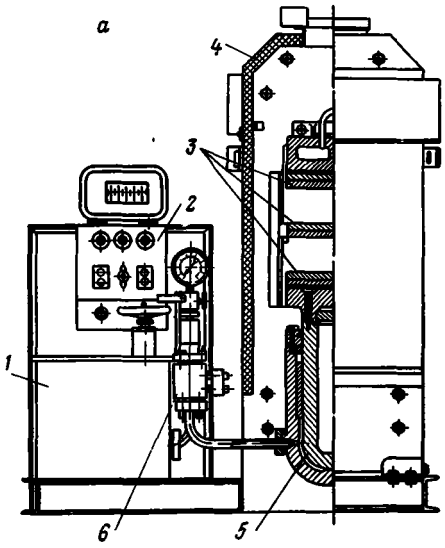


Рис. IV.65. Пресс-формы открытой конструкции для пробок (*а*) и колец круглого сечения (*б*) и плунжерной конструкции для кольцевой прокладки прямоугольного сечения (*в*).

Схема автоматического управления вулканизационным гидравлическим прессом с паровым обогревом плит представлена на рис. IV.66, *б*. Выпускается большое число вулканизационных прессов различной конструкции с размером плит от 250×250 мм до 1800×2000 мм с различными числом этажей, прессующим усилием и способом обогрева плит. Значения этих параметров входят в условное обозначение пресса. Например, гидравлический вулканизационный четырехэтажный пресс с размером плит 600×600 мм, с паровым обогревом и прессующим усилием 1,6 МН (160 тс) имеет обозначение 160—600. П4. При электрическом обогреве плит



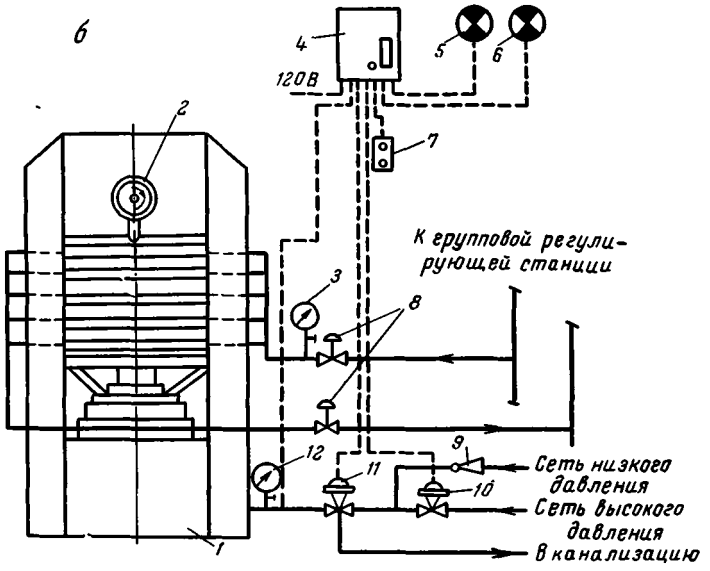


Рис. IV.66. Вулканизационный пресс с индивидуальным гидроприводом:

а — поперечный разрез:

1 — гидроагрегат; *2* — щит управления; *3* — нагревательные плиты; *4* — щит ограждения (боковой); *5* — гидроцилиндр; *6* — дистрибутор;

б — система его автоматического управления:

1 — пресс; *2* — термометр; *3, 12* — манометры; *4* — командный прибор; *5, 6* — лампы; *7* — пусковые кнопки; *8* — запорные вентили; *9* — обратный клапан; *10, 11* — мембранные клапаны.

букву П заменяют на Э. Для получения изделий высокого качества в пресс-форму помещают заготовки резиновой смеси, выполненные таким образом, чтобы они не препятствовали вытеснению воздуха из полости формы при прессовании. Масса заготовок для обеспечения плотного заполнения формы должна быть на 3—8% больше массы получаемого готового изделия. В конструкциях

пресс-форм предусмотрены специальные канавки и пазы для вытеснения избытка резиновой смеси после заполнения полости формы. Для сложных резинотканевых и резинометаллических изделий заготовки включают текстильные элементы или металлическую арматуру. Сложные заготовки для сборных изделий, состоящих из нескольких деталей, по конфигурации должны быть близки к форме изделия. Если прессование совмещается с вулканизацией, заготовки помещают в нагретые формы, которые затем располагают на нагревательных плитах и прессуют.

Для подъема плит пресса до соприкосновения нижней и верхней плоскостей пресс-формы в гидравлический цилиндр подают гидравлическую жидкость под низким давлением (2—5 МПа). Давление прессования создается и поддерживается при вулканизации подачей в гидравлический цилиндр жидкости высокого давления (12—20 МПа). В качестве гидравлической жидкости чаще всего используют воду, которая обычно поступает из централизованных гидравлических станций. В механизированных и автоматизированных прессах в качестве гидравлической жидкости часто применяют масло, подаваемое в гидравлический цилиндр индивидуальными масляными насосами. Давление на форму q в процессе прессования и вулканизации можно определить из уравнения

$$q = P\frac{\pi d^2}{4S}$$

где q — давление на форму; P — давление в гидравлическом цилиндре; d — диаметр плунжера пресса; S — площадь стыка полуформ.

Для улучшения заполнения объема пресс-формы при прессовании проводят повторные прессовки (подпрессовки), т. е. пресс слегка раскрывают, а затем снова сближают плиты. При подпрессовках из полости формы удаляют воздух, образовавшиеся летучие продукты и избыток резиновой смеси, что способствует улучшению качества изделий. Для прессов, работающих в автоматическом режиме, системой управления предусмотрена двухкратная подпрессовка.

Для облегчения растекания смеси в форме во время прессования, а также для предотвращения привулканизации изделия к форме, перед закладкой заготовок внутренние поверхности пресс-форм смазывают растворами или эмульсиями антиадгезивов (растворы мыла, эмульсии силоксановых жидкостей и др.). Смазка, как правило, производится пульверизацией.

Плиты пресса обогреваются насыщенным водяным паром, перегретой водой или имеют электрический обогрев. При использовании насыщенного пара обеспечивается очень быстрый и равномерный прогрев плит пресса и вулканизационных форм, причем достаточно точное регулирование температуры осуществляется за счет регулирования давления пара, подаваемого в каналы плит. Высокая энтальпия пара и большой коэффициент теплопередачи способствуют равномерному прогреву плит на поверхности.

При паровом обогреве пресса в каналах плит образуется конденсат, осаждающийся на стенках каналов в виде пленок или капель, что ухудшает коэффициенты теплопередачи и нарушает равномерность температуры на поверхности плит. Для удаления конденсата каналы плит периодически продувают паром.

При подаче пара автоматически производится сепарация конденсата из отработанного пара и удаление конденсата из системы, а также автоматически поддерживается заданная температура или давление циркулирующего пара.

К недостаткам прессов с паровым обогревом можно отнести очень низкий (около 5%) тепловой коэффициент полезного действия пресса, снижение температуры и ухудшение равномерности обогрева плит из-за образования накипи в каналах плит, а также необходимость сильного повышения давления пара в тепловой сети для проведения вулканизации при повышенных (160—220 °С) температурах.

Обогрев плит при нагревании электрическим током производится с помощью специальных термоэлементов, расположенных в плитах; температура на плитах автоматически регулируется с точностью ±3 °С терморегуляторами. При электрическом обогреве плит их легко нагреть до любой температуры. При недостаточно точной настройке термических реле температура на поверхности плит становится неодинаковой, что вызывает ухудшение качества вулканизуемых изделий. Недостатком электрообогрева является относительно длительный период нагревания плит, а также несколько больший, чем при паровом обогреве разброс температуры по поверхности. Резиновая смесь в процессе формовой вулканизации нагревается непосредственно от стенок формы, которые в свою очередь получают тепло от плит пресса. Благодаря высокой теплопроводности материала форм, температура поверхности вулканизуемой резиновой смеси становится равной температуре формы. Выбор температуры и продолжительности вулканизации зависит от размера изделия, состава резиновой смеси и особенно от природы полимера и вулканизующей группы.

Так как температурные коэффициенты расширения материала формы и резиновой смеси различны, размер вулканизованного резинового изделия отличается от размеров формы, причем вследствие большего термического коэффициента расширения каучука по сравнению с металлом размеры формового изделия оказываются меньше, чем объем формы. Разность размеров формы и изделия, выраженную в процентах называют *степенью усадки.* Степень усадки определяется в основном различием температурных коэффициентов расширения материала формы и резиновой смеси и температурой вулканизации и может быть более 3%. Для приближенных расчетов степень усадки S определяют по формуле, приведенной ниже:

$$S = \Delta T\,(k_1\Delta A + k_2\Delta F + k_3\Delta H)$$

где ΔT — разность между температурой вулканизации и комнатной температурой; k_1, k_2, k_3 — объемные содержания компонентов резиновой смеси; ΔA — разность между коэффициентами теплового расширения каучука и материала формы; ΔF — разность между коэффициентами теплового расширения наполнителей и материала формы; ΔH — разность между коэффициентами теплового расширения растворенных в каучуке веществ и материала формы.

Как правило, множители ΔF и ΔH малы и усадка зависит главным образом от содержания каучука в смеси и температуры вулканизации. Тепловые коэффициенты расширения различных материалов приведены ниже:

Каучуки	
натуральный	$216 \cdot 10^{-6}$
бутадиен-стирольный	$216 \cdot 10^{-6}$
бутадиен-нитрильный	$196 \cdot 10^{-6}$
Полихлоропрен	$200 \cdot 10^{-6}$
Бутилкаучук	$194 \cdot 10^{-6}$
Наполнители	$(5—10) \cdot 10^{-6}$
Сталь	$11 \cdot 10^{-6}$

Для получения изделий точных размеров при конструировании форм необходимо учитывать степень усадки вулканизатов.

Полученные формовой вулканизацией изделия имеют на поверхности дефекты в виде заусенец и выпрессовок (облоя), появляющихся в местах разъема пресс-форм в результате несоответствия объема заготовки и полости формы и конструктивных недостатков форм. Заусенцы и выпрессовки с изделий обрезают на специальных машинах или иными способами. При конструировании пресс-форм стремятся к тому, чтобы рабочие поверхности изделий не совпадали с разъемами форм, т. е. чтобы выпрессовки и заусенцы не образовывались на рабочих поверхностях.

Производительность вулканизационных прессов зависит от продолжительности вулканизации, числа пресс-форм и размещения их на плите пресса, числа гнезд в пресс-форме, а также от времени, необходимого для перезарядки пресс-форм при извлечении из них готовых изделий и закладки новых заготовок. При интенсифицированных режимах вулканизации и повышенных температурах продолжительность перезарядки становится основным показателем, определяющим повышение производительности пресса.

Для сокращения продолжительности вспомогательных операций и облегчения условий труда процессы перезарядки пресса по возможности механизируются. Формы установлены на выдвижных плитах, раскрытие их производится специальными гидравлическими или магнитными разъемниками, а снятие изделий с сердечников и надевание на них невулканизованных заготовок — пневматическими устройствами. Формы смазывают с помощью пульверизаторов. При таком оснащении прессов появляется возможность полностью автоматизировать процесс формовой вулканизации.

Смазка, опудривающие материалы и мигрирующая из резины сера постепенно оседают на стенках формы, образуя нагар, который необходимо регулярно удалять для улучшения качества изде-

лия. Формы очищают путем обработки поверхности горячими растворами едких щелочей, выжигания, пескоструйной обработки и последующей очистки жесткими щетками, обработкой ультразвуком.

На хромированных формах нагар обычно не образуется. Для производства резиновых изделий, выпускаемых в больших масштабах, применяют специальные вулканизационные аппараты.

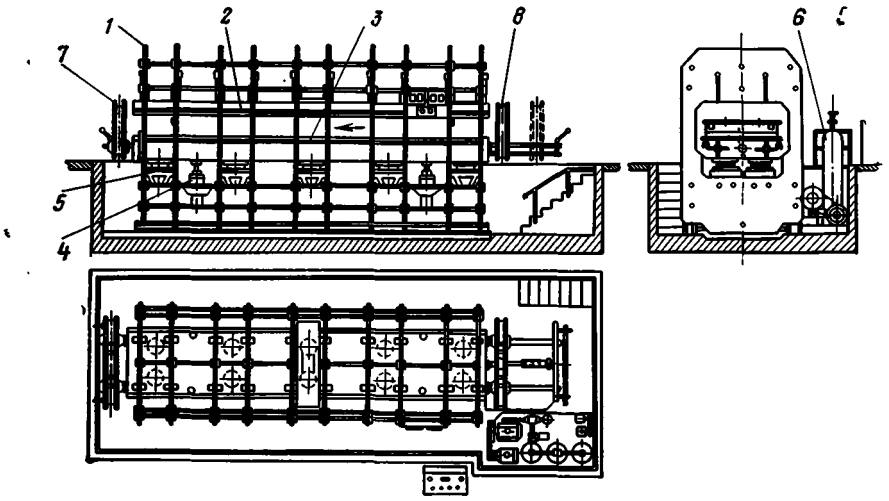


Рис. IV.67. Рамный пресс для вулканизации ремней и транспортерных лент фирмы «Генрих Рау»:

1 — рама; *2, 3* — верхний и нижний столы с нагревательными плитами; *4* — подъемный цилиндр; *5* — главный цилиндр; *6* — гидравлический привод; *7* — зажимное устройство; *8* — зажимное растяжное устройство; *9* — пульт управления.

Недостатками формовой вулканизации являются — высокая трудоемкость процесса; необходимость применения заготовок, масса которых превышает массу готового изделия, а следовательно, и вулканизованных отходов (выпрессовок); неравномерность вулканизации толстостенных изделий; необходимость дополнительной отделки изделий (обрезание заусенцев и выпрессовок). Многие из этих недостатков становится возможным устранить при изготовлении резиновых изделий методом литья под давлением.

Для вулканизации плоских приводных ремней и транспортерных лент применяют рамные или колонные одноэтажные и двухэтажные прессы с плитами длиной до 15 м и шириной до 2,5 м. Для вулканизации бесконечных лент или ремней применяют рамные челюстные прессы с плитами размером до 1500×5000 мм. Удельное давление плит на изделие достигает 1,0—3,5 МПа.

Прессы для вулканизации ремней состоят из нескольких соединенных между собой секций, каждая длиной 1—1,2 м. При ши-

рине секции до 1,2—1,5 м в ней устанавливают по одному, а при ширине 1,5—2,5 м — по два гидравлических цилиндра.

На рис. IV.67 изображен рамный пресс для вулканизации ремней и транспортерных лент. В состав агрегата входят: раскаточная стойка, на которую при помощи тельфера устанавливают рулон невулканизованной заготовки, вулканизационный пресс с зажимными и растяжными устройствами, закаточная стойка с вращающимся роликом для закатки вулканизованного изделия. Для обеспечения необходимой толщины вулканизуемого изделия, предотвращения выдавливания резиновой смеси с поверхности ткани и для получения ровных кромок, между плитами пресса по краям вулканизуемого изделия укладывают металлические линейки, определяющие толщину вулканнзуемого изделия.

При подготовке и вулканизации ремней и транспортерных лент проводят следующие операции: 1) протягивание ремня с раскаточной стойки в пресс на длину, несколько меньшую, чем длина плиты пресса (на 200—400 мм), 2) зажим обоих концов вулканизуемой части заготовки головками, 3) предварительную растяжку невулканизованного участка заготовки (на 6—8%) для равномерного натяжения всех слоев ткани, 4) зажим растянутой заготовки и ее прессование между плитами пресса, 5) освобождение зажимных головок и растяжного устройства, 6) вулканизацию заготовки, 7) снятие гидравлического давления и закатку вулканизованного участка в рулон на закаточной стойке. При этом невулканизованная заготовка протягивается на плиту пресса и далее все операции повторяются. Таким образом, процесс вулканизации ремней и транспортерных лент в прессах является периодическим. Все технологические процессы при подготовке и вулканизации ремней и транспортерных лент механизированы, управление прессами осуществляется автоматически.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВУЛКАНИЗАТОРАХ

Индивидуальные вулканизаторы — прессы специальной конструкции с закрепленной формой применяют преимущественно для вулканизации многослойных автомобильных покрышек больших размеров, а также для вулканизации камер, ободных лент, технических изделий, некоторых видов резиновой обуви.

По конструкции вулканизаторы подразделяют на одно- и двухместные, применяемые для крупногабаритных изделий, и многогнездные — для малогабаритных технических изделнй. Давление в вулканизаторах создается посредством гидравлических, рычажно-механических, пневматических или электромеханических устройств.

В зависимости от способа обогрева выпускают автоклавные вулканизаторы, в которые пар подают внутрь корпуса, и формы с обогревом через рубашку. Вулканизаторы снабжены предохранительным рычагом и блокирующим устройством, препятствующим

открыванию вулканизатора при создании в нем высокого внутреннего давления.

На рис. IV.68 показан одноместный рычажно-механический вулканизатор автоклавного типа для изготовления автопокрышек. Особенность вулканизации автомобильных покрышек заключается в том, что в процессе вулканизации происходит соединение всех деталей покрышки, в результате чего она приобретает определен-

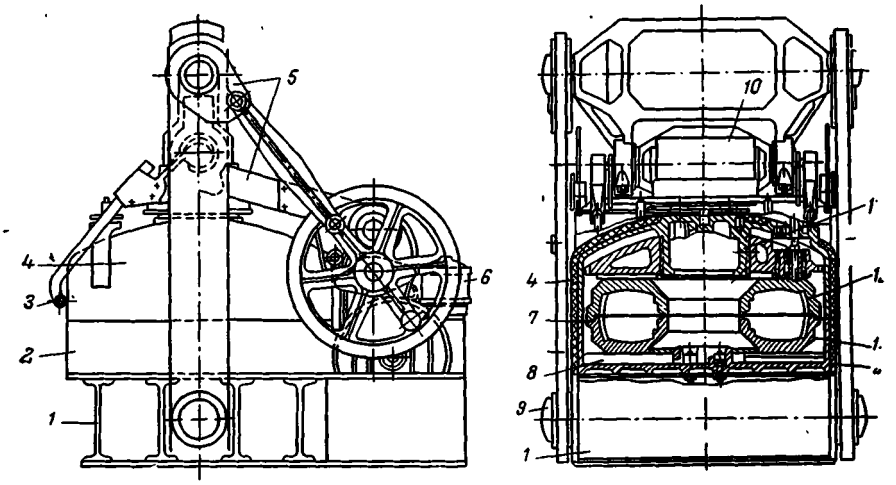


Рис. IV.68. Одноместный рычажно-механический вулканизатор автоклавного типа:
1 — опорная плита; *2* — нижняя часть паровой камеры; *3* — рычаг аварийного выключения; *4* — верхняя часть паровой камеры; *5* — рычажно-кривошипный механизм; *6* — электродвигатель с редуктором; *7* — уплотняющая прокладка; *8* — стол; *9* — цапфы; *10* — подвижная поперечная балка; *11* — дисковый держатель; *12, 13* — верхняя и нижняя половины вулканизационной формы.

ную форму. Для обеспечения необходимого внутреннего давления при вулканизации покрышек применяют внутренние эластичные формы — так называемые варочные камеры, которые закладывают внутрь покрышек. Варочная камера имеет вид полого резинового кольца с утолщенным сердечником, снабженным вентилем, через который в полость варочной камеры поступает перегретая вода и пар. Перед вводом перегретой воды варочные камеры обычно прогревают насыщенным паром.

Собранную невулканизованную покрышку с варочной камерой помещают на нижнюю полуформу вулканизатора, затем вентиль варочной камеры соединяют через специальное устройство (адаптор) с системой трубопроводов, по которым согласно установленному режиму вулканизации подают необходимый теплоноситель или агент давления. Далее вулканизатор закрывают с помощью рычажно-кривошипного механизма, при этом стенки полуформ смыкаются. Внутрь варочной камеры для ее прогрева сначала подают насыщенный пар под давлением до 1,3 МПа, а затем под

давлением 2—2,5 МПа перегретую воду, с температурой 175—180 °С для обеспечения прессующего давления на покрышку с целью ее окончательного формования и вулканизации. Под действием перегретой воды, находящейся под давлением, варочная камера раздувается и плотно прижимает невулканизованную покрышку к поверхности формы, благодаря чему на поверхности покрышки отпечатывается рисунок, выгравированный на форме, и происходит прочное соединение всех слоев. Воздух, находившийся в форме, удаляется в полость паровой камеры через просверленные в форме отверстия. При вулканизации покрышки внутрь паровой камеры индивидуального вулканизатора подают греющий насыщенный водяной пар с температурой 140—170 °С. Продолжительность вулканизации зависит от размеров покрышки и параметров применяемых теплоносителей. По окончании вулканизации из варочной камеры удаляют перегретую воду, а из паровой камеры — греющий пар. В некоторых случаях производят охлаждение вулканизованных покрышек под давлением, для чего внутрь варочной и паровой камер подают охлажденную воду. После удаления из паровой и варочной камер теплоносителей открывают вулканизатор и извлекают вулканизованную покрышку.

Вулканизатор снабжен автоматическим программным регулятором, предназначенным для подачи сжатого воздуха во все автоматические приборы открывания и закрывания вулканизатора, подачи пара в паровую и варочную камеры, подачи и удаления из варочной камеры перегретой и охлаждающей воды, охлаждения формы. Малослойные покрышки вулканизуют в индивидуальных вулканизаторах с обогревом форм через паровую рубашку. Пар подают с тепловой станции при заданной температуре или давлении, раздельно в верхнюю и нижнюю половины форм. Отработанный пар возвращают на тепловую станцию, в сепаратор, где от него отделяют конденсат. Затем отработанный пар инжектируют и вновь подают в производство. Работа тепловой станции автоматизирована.

Температура стенок формы одинакова по всей поверхности, поэтому покрышки прогреваются неравномерно: очень быстро в тонких (каркас) и значительно медленнее в утолщенных частях (борт, протектор). При подводе тепла через варочную камеру, в которую подают пар и перегретую воду, становится возможным уменьшить неравномерность прогрева покрышек. Однако этот недостаток нельзя полностью устранить, что нередко приводит к дефектам бортовой части покрышек.

Индивидуальные вулканизаторы (для покрышек) выпускают различных размеров: 36, 45, 55, 65 и 85 дюймов, с распорным усилием от 1,2 до 11 МН и внутренним диаметром паровой камеры от 1000 до 3250 мм. Размер вулканизаторов (в дюймах) показывает расстояние между шатунами рычажно-кривошипного механизма. В обозначении вулканизатора указывают максимальное допустимое распорное усилие на пресс-форму. Например, ИВП-310—

индивидуальный вулканизатор для покрышек с максимально допустимым распорным усилием на пресс-форму 3,10 МН (310 тс).

При вулканизации в индивидуальных вулканизаторах ездовых камер прессующий агент (сжатый воздух) подают непосредственно через вентиль внутрь камеры, а теплоноситель (насыщенный водяной пар) под давлением 0,5—0,8 МПа — внутрь паровой камеры.

В шинной промышленности широко применяют форматоры-вулканизаторы, в которых совмещается предварительное формование покрышек (так называемое экспендирование) и их вулканизация. Покрышки формуют с помощью специальной резиновой диафрагмы, которая при вулканизации выполняет роль варочной камеры. При нагревании заготовок покрышек до 70—80 °С облегчается предварительное их формование и сокращается продолжительность вулканизации.

При использовании форматоров-вулканизаторов позволяется возможность упростить технологический процесс, повысить производительность оборудования, уменьшить затраты на оборудование и промежуточное транспортирование, сократить производственные площади. Эффективность применения форматоров-вулканизаторов во многом зависит от надежности конструкции и длительности срока службы диафрагмы, так как при частой смене их в результате увеличения простоев оборудования снижается производительность труда.

В промышленности применяют форматоры-вулканизаторы двух принципиально различных конструкций: с неубирающейся диафрагмой и с диафрагмой, убирающейся в специальный цилиндр, расположенный в станине пресса. Первый из них получил широкое распространение для вулканизации покрышек диагональной, а второй — радиальной конструкции.

Форматор-вулканизатор с неубирающейся диафрагмой представлен на рис. IV.69.

Резиновая диафрагма по конструкции отличается от варочной камеры; она представляет собой тонкостенный бочкообразный цилиндр с отверстиями по торцам. Днафрагма приводится в движение специальным механизмом с гидравлическим приводом, который расположен в станине пресса.

Продолжительность вулканизации покрышек в форматоре-вулканизаторе по сравнению с индивидуальным вулканизатором меньше, так как толщина стенок диафрагмы меньше толщины стенок варочной камеры, кроме того, в форматоре-вулканизаторе предусмотрена система циркуляции теплоносителя. Сопоставление режимов вулканизации покрышек одинакового размера в форматоре-вулканизаторе и индивидуальном вулканизаторе представлено в табл. IV.10.

В обозначении форматоров-вулканизаторов различного размера указывается число пресс-форм, максимальное распорное усилие на одну пресс-форму в тоннах — силы, внутренний диаметр паро-

зой камеры и наибольшее и наименьшее расстояния между установочными плоскостями. Например, ВФ-2-200-1310-240/353 — форматор-вулканизатор с двумя пресс-формами, максимальным рас-

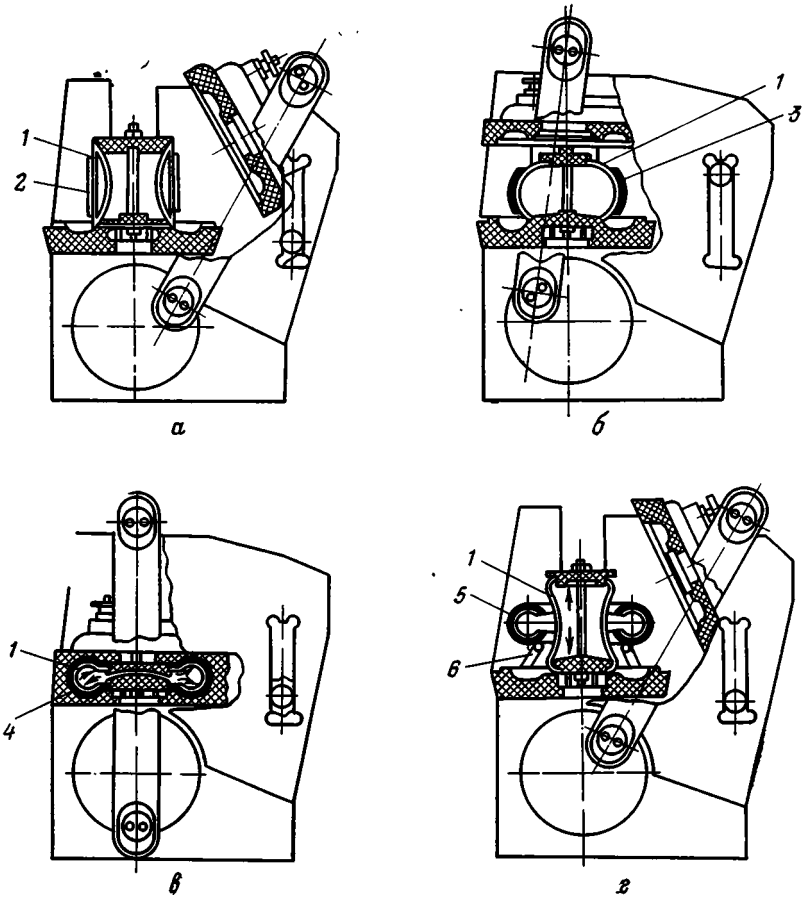


Рис. IV.69. Форматор-вулканизатор раскрытый с надетой на диафрагму невулканизованной покрышкой (*а*) в процессе формования (*б*) и вулканизации (*в*) покрышки и при извлечении (*г*):
1 — диафрагма; *2* — невулканизованная покрышка; *3* — формуемая покрышка; *4* — вулканизуемая покрышка; *5* — готовая покрышка; *6* — рычаги механизма сбрасывания готовой покрышки.

порным усилием на одну пресс-форму 2 МН; внутренний диаметр паровой камеры 1310 мм.

Выпускают одно- и двухформовые форматоры-вулканизаторы с внутренним диаметром паровой камеры от 940 до 2200 мм и максимальным распорным усилием на пресс-форму от 1 до 7 МН.

Таблица IV.10. **Режимы вулканизации грузовых автопокрышек 12,00—1:**
в форматорах-вулканизаторах и индивидуальных вулканизаторах

Операции	Параметры теплоносителей		Индивидуальный вулканизатор		Форматор-вулканизатор	
	температура, °С	давление, МПа	продолжительность операции, мин	время от начала цикла, мин	продолжительность операции, мин	время от начала цикла мин
Напуск пара в диафрагму или варочную камеру и их прогрев . . .	—	1,4	15	0	5	(
Отключение пара и напуск перегретой воды в диафрагму или варочную камеру . . .	175—180	2,0—2,3	53	15	56	2
Напуск пара в паровую камеру	155	0,554	15	10	10	(
Вулканизация при постоянной температуре в паровой камере . .	155	0,554	38	25	43	2
Прекращение подачи пара в паровую камеру и спуск пара	—	—	1	63	1	5
Спуск перегретой воды из диафрагмы или варочной камеры и напуск охлаждающей воды	20—30	≈2,0	15	68	8	6
Охлаждение вулканизованных форм	20—30	≈0,4	2	80	1	6
Спуск охлаждающей воды из паровой камеры	—	—	3	82	1	6
Спуск охлаждающей воды из диафрагмы или варочной камеры . .	—	—	2	83	1	6
Общая продолжительность цикла	—	—	—	85	—	7(

ВУЛКАНИЗАЦИЯ В АВТОКЛАВ-ПРЕССАХ

В автоклав-прессах — вертикальных котлах, соединенных с гид равлическим прессом,— одновременно можно вулканизовать под давлением несколько изделий. Некоторые крупногабаритные фор мовые изделия, а также автомобильные покрышки помещают в формы, укладываемые одна на другую; формы обогревают насы щенным паром, подаваемым непосредственно внутрь автоклава.

По конструкции автоклав-прессы подразделяют на малогаба ритные колокольного типа со съемным корпусом, применяемы для вулканизации резино-технических изделий, и автоклавы с не подвижным корпусом и съемной крышкой, имеющей байонетны затвор (рис. IV.70). Последние применяют преимущественно для

вулканизации автомобильных покрышек и других массивных изделий. Каждый автоклав снабжен контрольно-измерительными и автоматическими приборами, измеряющими и регулирующими продолжительность и температуру вулканизации; удаление конденсата и поступление воды для охлаждения форм производится автоматически. Краткая техническая характеристика автоклав-прессов с неподвижным корпусом и съемной верхней крышкой приведена ниже:

	АП-115-690	АПУ-330-1600	АПУ-650-2000
Внутренний диаметр корпуса, мм . . .	690	1600	2000
Максимальное прессовое усилие, МН . .	1,15	3,3	6,5
Максимальное давление пара в корпусе, МПа	0,6	0,7	0,7
Давление в гидравлической системе, МПа	12	13,5	12
Рабочая высота подъема стола (плунжера), мм	610	2400(4575)*	2560(4560)*

* Аппараты также могут быть использованы для вулканизации автомобильных покрышек.

При вулканизации в автоклав-прессах автопокрышек формы, с заложенными в них покрышками и варочными камерами, укладывают на подъемный стол одну на другую до полного заполнения автоклава. Число форм в зависимости от размера покрышек может достигать 16.

После закрытия крышки автоклава цилиндр плунжера соединяют с линией высокого давления, а в варочные камеры через накидную трубу на крышке автоклава подают перегретую воду или пар. Вентиль каждой варочной камеры соединен с общим коллектором (водяным или паровым). Температура в автоклаве при вулканизации достигает 140—160 °С. Пар в варочные камеры подается под давлением 0,5—0,6 МПа, а перегретая вода с температурой 145—190 °С — под давлением 1,8—2,5 МПа.

При расчете давления в гидравлическом цилиндре плунжера автоклава учитывают давление в варочных камерах и габариты вулканизуемых покрышек. Для обеспечения безопасности работы и предотвращения брака покрышек давление на форму всегда должно значительно превышать давление в варочных камерах.

Вулканизация покрышек в автоклаве происходит по довольно сложному режиму; после создания в варочных камерах давления в автоклав подают пар; при этом температура увеличивается до заданной температуры вулканизации и после окончания процесса пар сбрасывают. Затем из варочных камер удаляют перегретую воду. В конце цикла формы и варочные камеры охлаждают холодной водой.

Одним из необходимых условий при вулканизации покрышек и других массивных изделий в автоклавах является удаление воздуха в начале цикла; воздух следует удалять через нижнюю задвижку автоклава. При выводе воздуха только через верхнее отверстие (в крышке автоклава) он увлекает с собой пар, что приводит к изменению температуры в автоклаве вследствие понижения пар-

циального давления пара. При наличии воздуха в паре снижается коэффициент теплоотдачи (на 25% при содержании в паре 5% воздуха), в результате чего прогрев бортовой части покрышек ухудшается.

При использовании автоклав-прессов происходит более равномерная вулканизация крупногабаритных изделий, так как в этом случае форма обогревается со всех сторон, в отличие от вулканизационных прессов, где формы прогреваются только снизу и сверху от плит пресса.

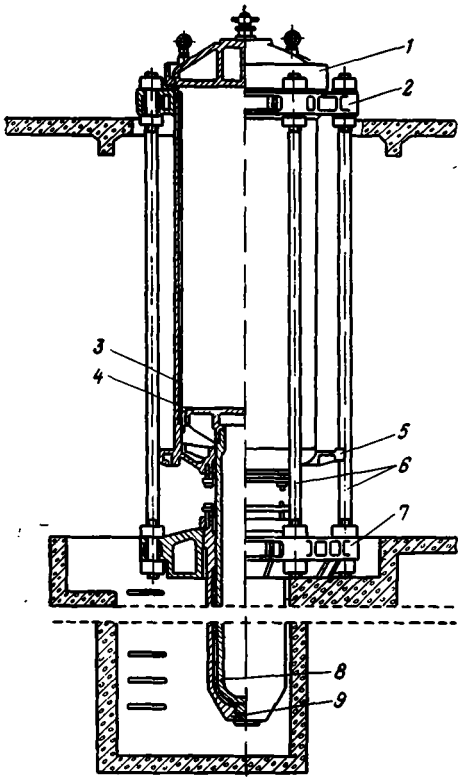


Рис. IV.70. Автоклав АП-650—2000 для вулканизации автопокрышек:

1 — съемная крышка с байонетным затвором; *2* — верхняя траверса; *3* — корпус; *4* — подъемный стол; *5* — промежуточная траверса; *6* — колонны; *7* — нижняя траверса; *8* — плунжер; *9* — гидравлический цилиндр.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ В АППАРАТАХ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Вулканизация в формах. При массовом выпуске одинаковых или близких по размеру изделий появляется возможность механизации и автоматизации процессов вулканизации, создания поточных линий и аппаратов непрерывного действия, обеспечивающих значительное повышение производительности труда.

Для вулканизации однородных формовых изделий или изделий с одинаковыми продолжительностью вулканизации и перезарядки их в формы, применяют вулканизаторы карусельного типа (рис. IV.71), состоящие из вращающейся карусели, на которой расположены вулканизационные формы или плиты.

Число вулканизационных форм z на карусельном аппарате может быть определено по формуле:

$$z = \frac{\tau_1}{\tau_3} = \frac{\tau_2 + \tau_3}{\tau_3} = 1 + \frac{\tau_2}{\tau_3}$$

где τ_1, τ_2 и τ_3 — продолжительность соответственно полного рабочего цикла, вулканизации и перезарядки одной формы.

При использовании вулканизаторов карусельного типа управление всеми технологическими операциями осуществляется программным регулятором. Температурный режим поддерживается терморегуляторами, а требуемое давление — регуляторами давления. Прессовое усилие создается чаще всего рычажными механизмами с электрическим приводом. В качестве теплоносителей для обогрева форм применяют пар, перегретую воду под давлением и электронагрев. Невулканизованные заготовки в форму подают с помощью специальных кассет. Вулканизованные изделия выгружают в приемный бункер. Для удобства перезарядки форм применяют выдвижные нижние полуформы и подъемные или поворотные верхние полуформы.

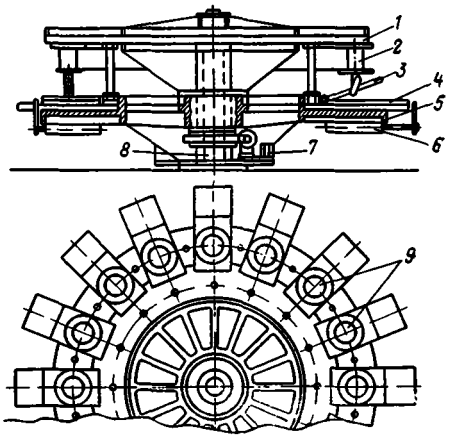


Рис. IV.71. Вулканизатор карусельного типа:

1, 5 — верхняя и нижняя траверсы; *2* — гидравлический цилиндр; *3* — верхняя подъемная плита; *4* — нижняя выдвижная плита; *6* — гидравлический цилиндр для нижней плиты; *7* — привод; *8* — опора; *9* — вулканизационные формы.

При вулканизации резиновых игрушек, мячей, некоторых медицинских и других тонкостенных изделий применяют туннельные вулканизаторы (рис. IV.72) с цепным транспортером, проходящим через туннель. К транспортеру прикрепляют вулканизационные формы с запорными устройствами. Формы обогревают горячим воздухом, нагреваемым в калорифере до 150—220 °С и продуваемым через туннель. Продолжительность вулканизации регулируют изменением скорости движения транспортера; она зависит от длины туннеля, температуры и скорости циркуляции воздуха. Формы с вулканизованными изделиями по выходе из туннеля охлаждают водой до 30—40 °С, из них извлекают изделия и закладывают невулканизованные заготовки, после чего их запирают и снова направляют в туннель.

Вулканизация плоских изделий. Плоские изделия большой длины: транспортерные ленты небольшой толщины, плоские приводные ремни, пластины, ковры, резиновый линолиум, некоторые прорезиненные ткани можно вулканизовать на барабанных вулканизаторах непрерывного действия (рис. IV.73). Вулканизация изделий производится на обогреваемом барабане *8*. Прессующее усилие на барабане создается бесконечной лентой *14* высокой прочности и большой гибкости с помощью натяжного ролика *12*, и гидравлического цилиндра *13*, которые обеспечивают между лентой и барабаном давление порядка 1,0 МПа. Так как ленты испытывают значительные растягивающие напряжения, их изготавливают

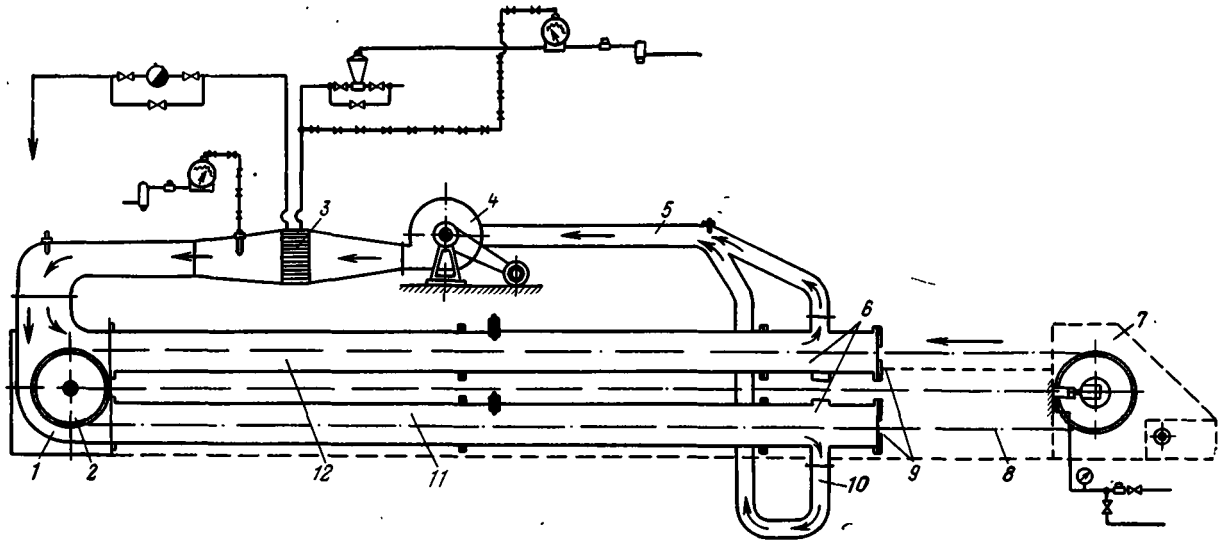


Рис. IV.72. Аппарат туннельного типа для непрерывной вулканизации изделий в среде горячего воздуха:

1 — камера распределения воздуха; *2, 7* — поворотная и приводная станции; *3* — калорифер; *4* — вентилятор; *5* — воздуховод; *6* — кольцевые камеры гашения скорости и возврата воздуха; *8* — тяговая цепь с формами; *9* — лепестковая диафрагма; *10* — дроссельная заслонка; *11, 12* — нижняя и верхняя части трубчатого туннеля.

из гибких стальных листов толщиной 0,8—2,0 мм или из стальной проволочной или троссовой сетки обложенной с одной или с двух сторон теплостойкой резиной.

Производительность барабанных вулканизаторов зависит от продолжительности прогрева и вулканизации изделия, а также от диаметра барабана и его температуры. Вулканизаторы выпускают с диаметром барабанов от 300 до 2000 мм и длиной до 2000 мм. Барабан имеет гладкую или рифленую, для нанесения тиснения

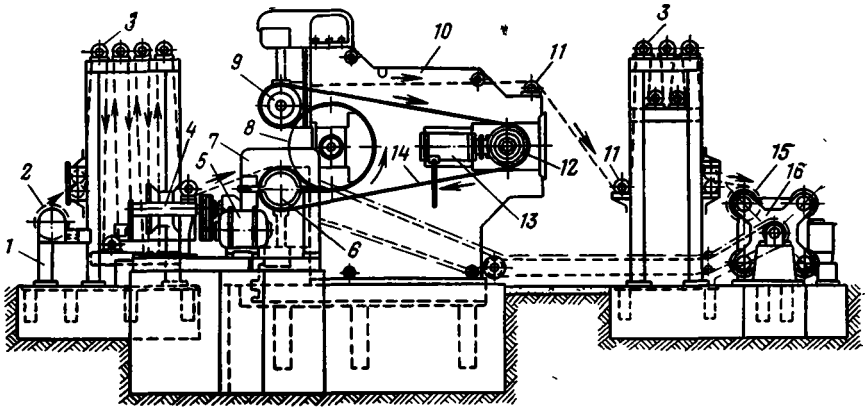


Рис. IV.73. Барабанный вулканизатор непрерывного действия:

1 — раскаточная стойка; *2* — ролик с вулканизуемой заготовкой; *3* — компенсаторы; *4* — вариатор; *5* — электродвигатель; *6, 9* — прижимные ролики; *7* — редуктор; *8* — барабан; *10* — станина; *11* — направляющие ролики; *12* — натяжной ролик; *13* — гидравлический цилиндр; *14* — стальная лента; *15* — ролик с вулканизованным изделием; *16* — закаточное устройство.

на поверхность вулканизуемого изделия, поверхность. Он обогревается насыщенным паром или с помощью систем электрообогрева. Тепло заготовкам передается за счет теплопроводности, в результате чего температура поверхности вулканизуемого изделия сразу становится равной температуре барабана. Для увеличения производительности барабанных вулканизаторов производится обогрев прижимных роликов *6, 9,* а также устанавливаются нагреватели между верхним прижимным *6* и задним натяжным *12* роликами. Производительность барабанного вулканизатора Q (м/с) можно рассчитать по формуле:

$$Q = \frac{60\pi D}{\tau} \cdot \frac{\varphi}{360}$$

где D — диаметр барабана, м; τ — продолжительность вулканизации, с; φ — угол обхвата барабана прижимной лентой, град.

Современные барабанные вулканизаторы позволяют проводить вулканизацию тонких плоских изделий со скоростью до 150 м/час. На барабанных вулканизаторах, имеющих на поверхности барабана специальные канавки, можно вулканизовать клиновые ремни.

Прорезиненные ткани с тонким слоем резиновой смеси, нанесенным на клеепромазочной машине, можно вулканизовать на барабанных вулканизаторах без прижимной ленты. Обычно для увеличения производительности таких машин устанавливают последовательно несколько барабанов так, чтобы угол обхвата каждого барабана тканью был максимальным.

Прорезиненные ткани иногда вулканизуют в роликовых вулканизационных камерах, состоящих из двух или трех смежных ка-

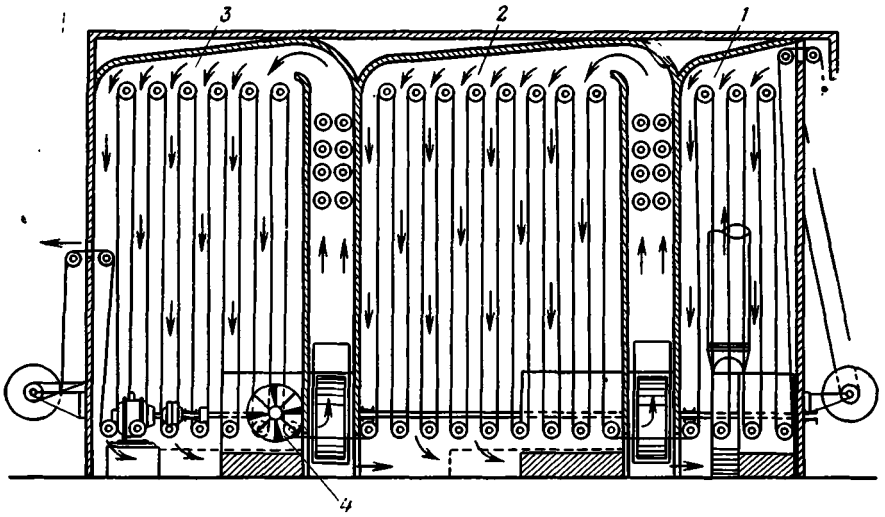


Рис. IV.74. Роликовая камера для непрерывной вулканизации:
1—3 — отсеки, *4* — вентилятор.

мер, обогреваемых горячим воздухом (рис. IV.74). В первой камере меньшей длины происходит нагрев ткани до температуры вулканизации, что особенно необходимо для дублированных тканей, имеющих большую толщину при плохой теплопроводности резины и ткани. Во второй камере прорезиненную ткань вулканизуют при заданной температуре, а продолжительность нахождения ее в камере автоматически регулируют изменением скорости движения ткани. В третьей камере происходит охлаждение ткани перед свертыванием ее в рулон.

Непрерывную вулканизацию прорезиненных тканей проводят в поле инфракрасных лучей с длиной волны от 0,76 до 500 мкм, проникающих в резиновый слой на глубину 0,1—2 мм; плотность теплового потока инфракрасных излучений при температуре излучающего тела в 600 °С в 30 раз больше плотности теплового потока нагретого воздуха.

Наиболее эффективно применять трубчатые керамиковые генераторы инфракрасного излучения, помещенные в фокусе отражательного рефлектора. При температуре трубчатого генератора

450—500 °С лучи имеют длину волны 4—6 мкм. Температура в зоне вулканизации может достигать 180—200 °С. Скорость прохождения ткани в зоне вулканизации 2,5—30 м/мин; продолжительность вулканизации 10—30 с.

НЕПРЕРЫВНАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ ШПРИЦОВАННЫХ ДЛИННОМЕРНЫХ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

При использовании непрерывных процессов шприцевания и вулканизации для изготовления длинномерных резиновых уплотнителей исключается необходимость межоперационного хранения и транспортирования полуфабрикатов между стадиями, становится

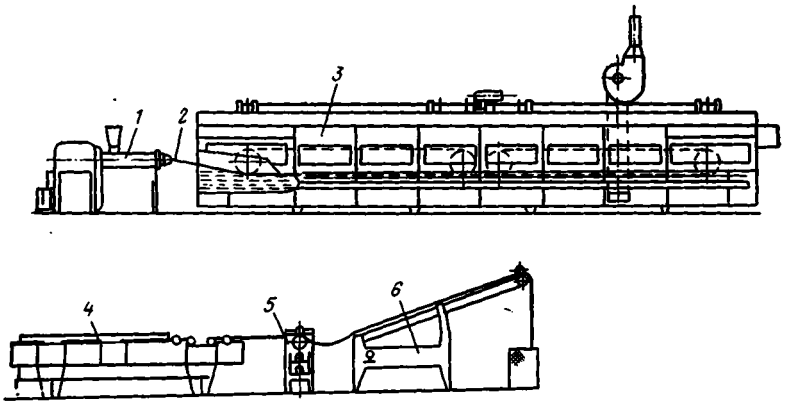


Рис. IV.75. Поточная линия непрерывного изготовления шприцованных профилей с вулканизацией в расплаве солей:
1 — червячная машина с вакуум-отсосом; *2* — шприцованный профиль; *3* — вулканизатор с расплавом солей; *4* — отмывочно-охлаждающее устройство; *5* — протягивающее устройство; *6* — отборочный транспортер.

возможным более экономно использовать тепловую энергию, исключить применение опудривающих материалов, а следовательно, улучшить санитарные условия труда, а также внешний вид изделий. Однако в таких случаях очень трудно обеспечить вулканизацию при повышенных давлениях и поэтому большинство непрерывных процессов осуществляется при атмосферием давлении. Для предотвращения порообразования в резинах при вулканизации резиновые смеси в процессе шприцевания подвергают вакуумированию в червячных машинах с вакуум-отсосом, кроме того в их состав вводят компоненты, химически связывающие влагу, например, тонкодисперсную окись кальция. Для проведения непрерывной вулканизации необходимо применять теплоносители, обеспечивающие эффективную теплоотдачу при повышенной температуре. К ним относятся эвтектический сплав (СС-4) нитратов натрия и калия и нитрита натрия (53% KNO_3+7% $NaNO_3$+40% $NaNO_2$),

имеющий температуру плавления около 142,5 °С, теплостойкий до 450 °С и хорошо растворимый в воде.

На рис. IV.75 представлен общий вид поточной линии для непрерывного изготовления шприцованных профилей с вулканизацией в расплаве солей. Нагрев солей в ванне осуществляется электронагревателями. Вследствие высокой плотности расплава (1926 кг/м³), для погружения профиля в расплавленную массу необходимо применять стальные погружные ленты. В расплаве солей обеспечивается высокая теплоотдача и быстрый прогрев вулканизуемого изделия, что позволяет получать шприцованные вулканизованные профили со скоростью до 10—15 м/мин при температуре теплоносителя 180—250 °С.

Существенным недостатком вулканизации в расплавах солей является деформация тонкостенных и полых профилей. Предотвратить искажение профилей можно при вулканизации шприцованных профилей в установках, в которых в качестве теплоносителя применяют взвешенные в нагретом воздушном потоке стеклянные шарики (баллотини) диаметром 0,15—0,25 мм или кварцевый песок с частицами размером 0,2—0,3 мм. Твердые частицы поддерживаются во взвешенном состоянии горячим воздухом, продуваемым с определенной скоростью через решетку, установленную в вулканизаторе. В слое взвешенных в воздухе частиц (псевдоожиженном слое) создаются благоприятные условия передачи тепла от среды к вулканизуемому изделию; теплоотдача от псевдоожиженного слоя в 50—100 раз больше, чем теплоотдача от воздуха, что позволяет значительно ускорить процесс вулканизации и уменьшить размеры вулканизатора.

В псевдоожиженном слое можно вулканизовать полые профили сложной конфигурации, а также получать пористые профили. Как греющую среду псевдоожиженный слой можно использовать в широком температурном интервале — практически до 250—300 °С. Давление воздуха для поддержания слоя частиц во взвешенном состоянии очень незначительно (1,7—1,8 кПа при высоте слоя 0,152 м). Для предотвращения налипания частиц взвешенного теплоносителя на вулканизуемое изделие, заготовку после шприцевания обрабатывают антиадгезивом (например, суспензией, талька).

Шприцованные профили и трубки из резиновых смесей на основе силоксанового каучука в присутствии активных вулканизующих агентов могут вулканизовать в туннельном вулканизаторе в среде воздуха, нагретого до 300—350 °С электронагревателями.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ В ПОЛЕ ТОКОВ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

При всех известных методах вулканизации, основанных на нагревании вулканизуемого изделия каким-либо теплоносителем (насыщенный пар, перегретая вода, горячий воздух), изделия, осо-

бенно крупногабаритные, вследствие плохой теплопроводности резиновой смеси прогреваются неравномерно. Этот недостаток может быть устранен при вулканизации изделий в переменном электрическом поле высокой частоты. Теплообразование в материале зависит от его электрических свойств, мощности источника энергии и частоты изменения электрического поля. При этом нагревание материала происходит по всему объему и не зависит от его теплофизических свойств.

Скорость нагревания ($\Delta T/\Delta\tau$) полимерного материала с некоторой точностью можно определить из соотношения:

$$\frac{\Delta T}{\Delta\tau} = k\frac{\varepsilon' \operatorname{tg}\delta f E^2}{c\rho}$$

где k — коэффициент, числовое значение которого зависит от выбора системы единиц; ε' — относительная диэлектрическая проницаемость; $\operatorname{tg}\delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь; f — частота электрического поля; E — амплитуда напряженности электрического поля; c — удельная теплоемкость материала; ρ — плотность материала.

При изучении процесса нагревания каучуков и резиновых смесей в поле токов высокой частоты было установлено, что с увеличением полярности каучуков скорость их нагревания возрастает; при добавлении полярного каучука к неполярному, а также при введении в резиновые смеси технического углерода, можно повысить скорость нагревания композиции. Влияние технического углерода определяется структурностью и свойствами его поверхности, причем с увеличением структурности и содержания полярных групп на поверхности частиц технического углерода скорость нагрева возрастает; существенное влияние на скорость нагревания резиновых смесей оказывают полярные компоненты (этиленгликоль, триэтаноламин и др.); при добавлении их в резиновую смесь скорость нагревания увеличивается.

В поле токов высокой частоты (10—200 МГц) проводят распарку натурального каучука и сушку губчатых изделий из латексов, а в поле токов сверхвысокой частоты (с частотой 300—300 000 МГц) — предварительное прогревание заготовок формовых особенно крупногабаритных изделий перед вулканизацией, а также предварительное нагревание неформовых длинномерных изделий с последующей довулканизацией их в среде горячего воздуха.

Литература

Лукомская А. И., Баденков П. Ф., Кеперша Л. М. Тепловые осиовы вулканизации резиновых изделий. М., «Химия», 1972. 359 с.

Вулканизация эластомеров. Под ред. Г. Аллигера и И. Сьетуна. Пер. с англ. М., «Химия», 1967. 428 с.

Гофман В. Вулканизацня и вулканизующие агенты. Пер. с нем. Под ред. И. Я. Поддубного. Л., «Химия», 1968. 464 с.

Машины и аппараты резииового производства. Под ред. Д. М. Барскова. М., «Химия», 1975. 600 с.

Лепетов В. А. Резиновые техиические изделия. Изд. 3-е. Л., «Химия», 1976. 440 с.

Салтыков А. В. Основы современной технологии автомобильных шии. Изд. 3-е перераб. н доп. М., «Химия», 1974. 472 с.

Беляева В. А. и др. Теплофизические и вулканизационные характеристики резиновых смесей и их использование в расчетах режимов вулканизации. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим. 1972. 81 с.

Попов А. В. и др. Непрерывная вулканизация длиномерных резиновых изделий. Темат. обзор. Сер. «Производство шии, РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1969. 66 с.

Попов А. В. и др. Непрерывные методы изготовления неформовых профильных изделий. Технология и рецептура. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 66 с.

Галле А. Р., Городничев Ю. Н., Кангаров Г. С. Изготовление массивных формовых изделий. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975. 66 с.

Попов А. В. Непрерывное производство неформовых резинотехиических изделий. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 86 с.

Глава 20

ИЗГОТОВЛЕНИЕ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ ЛИТЬЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Литьем под давлением называется процесс изготовления резиновых изделий посредством впрыскивания разогретой резиновой смеси в заранее сомкнутую форму через специальное литниковое отверстие с последующей вулканизацией ее в форме. Первым шагом в развитии литьевой технологии явился метод *литьевого или трансферного формования*. По этому методу резиновая смесь закладывается в специальную полость пресс-формы (напорную камеру) и крышкой, выполняющей роль поршня, через литники продавливается в полость сомкнутой формы (рис. IV.76). Оформление изделия происходит в сомкнутой форме, что в значительной степени сокращает возможность образования заусенцев (выпрессовок). Кроме того, давление, созданное в пресс-форме остается постоянным во времени при вулканизации, в результате чего уменьшается возможность недопрессовок; изделия получаются более монолитными и точно воспроизводят полость формы.

Изготовление изделий этим методом целесообразно при массовом выпуске однородных изделий сложной конфигурации, когда окупается довольно высокая стоимость форм. Конструкция пресс-формы для производства резиновых уплотнителей приведена на рис. IV.77. Пресс-форма для литьевого формования состоит из трех колец и сердечника. Между нижним *5* и средним *4* кольцами находится свободный объем формуемого изделия, а между средним и верхним *3* кольцами — кольцевая напорная литьевая камера, заполняемая подогретой резиновой смесью. При замыкании формы под прессом резиновая смесь под давлением вытесняется из литьевой камеры через литниковую щель *7* и заполняет свободный объем. Сердечник *1* в данном случае служит для придания изделию кольцевой формы. Наиболее просты по конструкции и надежны в эксплуатации одноместные формы. Вулканизацию формованных заготовок можно проводить непосредственно в пресс-форме или вне формы. Внутреннее давление в форме после снятия прессового усилия почти не снижается вследствие самоторможения смеси, так как литниковая щель, заполненная смесью, обеспечивает большое сопротивление обратному ее течению. При литьевом формовании по сравнению с компрессионным получаются изделия лучшего качества, а также сокращается расход резиновой смеси,

так как при литьевом формовании возможно применение меньше го избытка смеси для плотного заполнения формы. При производстве изделий в литьевых формах много времени затрачивается на разборку и сборку пресс-форм. При прессовании возможно частичное раскрытие формы вследствие создания в ней очень высо-

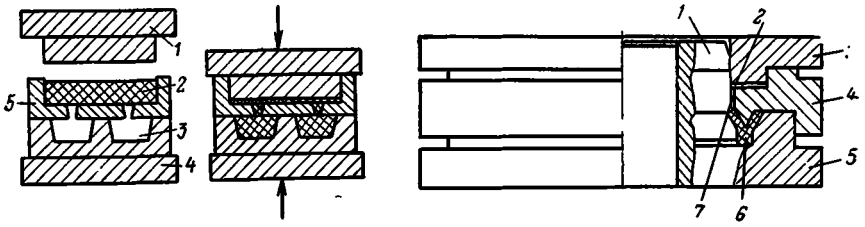


Рис. IV.76. Схема процесса трансферного формования (плунжерного) литья):
1 — плунжер; *2* — заготовка; *3* — полость формы; *4* — нижняя часть формы.

Рис. IV.77. Форма для плунжерного литья (трансферного формования):
1 — сердечник; *2* — напорная литьевая камера; *3* — верхнее кольцо; *4* — среднее кольцо; *5* — нижнее кольцо плунжерной формы; *6* — формуемое изделие (сеченне); *7* — щелевидный литник.

кого давления, а следовательно, и образование выпрессовок. Кроме того, для обеспечения передачи давления на формуемое изделие в форме необходимо создать некоторый избыток смеси. Дальнейшее развитие литьевое формование получило при разработке

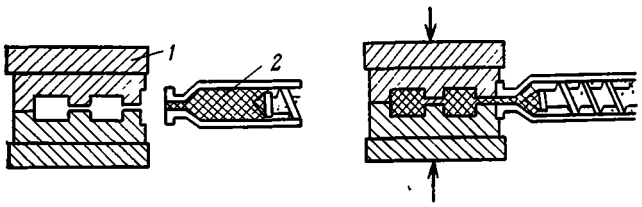


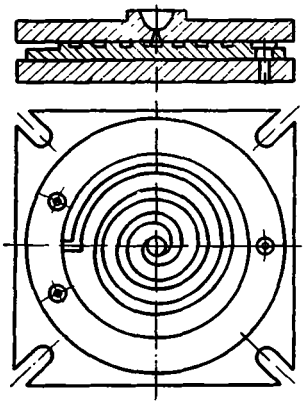
Рис. IV.78. Схема процесса литья под давлением:
1 — форма; *2* — литьевой питатель.

метода *литья под давлением* (рис. IV.78) *в специальных литьевых машинах.* Литье под давлением является циклическим процессом. Разогретая в инжекционном цилиндре резиновая смесь плунжером или шнеком выдавливается под высоким давлением через литниковое отверстие в закрытую обогреваемую форму, в которой происходит формование и вулканизация; после чего готовое изделие извлекают из формы.

Для заполнения формы необходимо преодолеть сопротивление вязкому течению резиновой смеси и гидравлическое сопротивление в литниках, впускных отверстиях и в оформляющей полости формы. Скорость заполнения формы резиновой смесью зависит от давления литья, создаваемого литьевым агрегатом, а также от геомет-

рических размеров и конфигурации изделия, вязкости резиновой смеси и ее изменения с повышением температуры. При заполнении формы резиновая смесь не должна подвулканизовываться, чтобы не прекратилось ее течение.

Поведение резиновых смесей при литье под давлением обычно оценивают по их литьевой способности, т. е. по времени заполнения смесью формы определенных размеров в зависимости от давления литья или по глубине затекания резиновой смеси в форму со спиральным каналом (рис. IV.79) в зависимости от давления



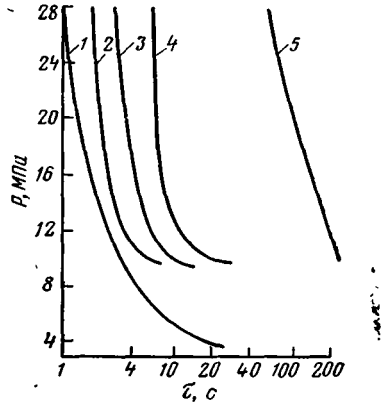


Рис. IV.79. Стандартная форма для литья под давлением со спиральным каналом для определения литьевой способности резиновой смеси.

Рис. IV.80. Зависимость давления литья P от продолжительности заполнения формы τ при литье толстостенного изделия из резиновых смесей с различной вязкостью по Муни:
1 — 65 МБ-1-4-90; *2* — 112 МБ-1-4-60; *3* — 135 МБ-1-4-50; *4* — 160 МБ-1-4-38; *5* — 72 МБ-1-4-85.

литья и продолжительности впрыска. Для оценки литьевой способности недостаточно знать только вязкость резиновых смесей по Муни. Зависимость давления литья от продолжительности заполнения формы приведена на рис. IV.80.

При литье резиновая смесь разогревается вследствие выделения тепла в результате внутреннего трения. Интенсивность тепловыделений зависит от скорости и давления литья, вязкости смеси и ее изменения с температурой, природы полимера и состава смеси, а также от конструкции литьевого агрегата. По увеличению теплообразований, а следовательно, и по увеличению температуры в процессе литья резиновые смеси можно расположить в следующей последовательности: смеси на основе изопренового и силоксанового каучуков; полихлоропрена, бутилкаучука, натурального, бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков.

Резиновые смеси для литья под давлением должны обладать высокой скоростью вулканизации при достаточно высокой стойко-

сти к подвулканизации. Обычно наиболее пригодными для переработки методом литья под давлением считаются смеси, характеризующиеся сопротивлением подвулканизации при 120 °С (временем увеличения вязкости смеси на 5 единиц по Муни по сравнению с минимальным значением) от 10 до 30 мин и скоростью вулканизации (временем для подъема вязкости по Муни при 120 °С на 35 и 5 единиц t_{35}—t_5) 3—8 мин.

На рис. IV.81 приведены диаграммы, характеризующие некоторые особенности формовой вулканизации и литья под давлением. При формовой вулканизации (диаграмма *I*) изделие постепенно нагревается от температуры заготовки, обычно равной температуре в цехе, до температуры вулканизации, причем кривая *E* на

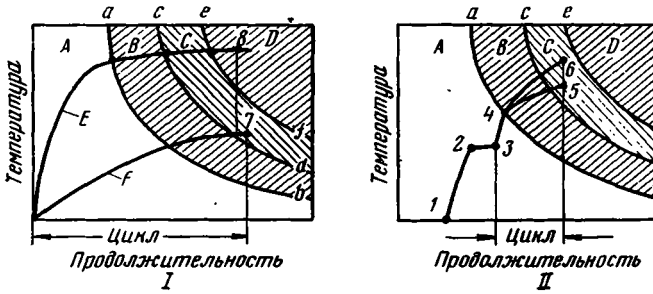


Рис. IV.81. Сравнительные диаграммы изготовления резиновых технических изделий формованием в прессе (*I*) и методом литья под давлением (*II*):

A — зона прогрева резиновой смеси; *B* — зона эффективной вулканизации; *C* — плато вулканизации; *D* — зона перевулканизации; *ab* — начало эффективной вулканизации; *cd* — нижняя граница плато вулканизации; *ef* — верхняя граница плато вулканизации; *E* и *F* — пограничные кривые нагрева; *1—8* — точки, определяющие температуру нагрева материала.

диаграмме характеризует изменение температуры в зонах изделия, прилегающих к поверхности формы, а кривая *F* — в центре изделия. Если за окончание процесса вулканизации принять время достижения оптимума вулканизации в центре изделия (точка *7* в зоне *C*), то зоны, прилегающие к форме, окажутся сильно перевулканизованными (точка *8* в зоне *Д*). Вследствие неравномерности прогрева заготовок существенно снижается качество изделий, полученных формовой вулканизацией.

При литье под давлением смесь предварительно подогревается вне формы, и ее температура доводится до максимально допустимой с учетом последующего разогрева ее при инжектировании в литниковом канале. Рабочий цикл при литье (диаграмма *II*) начинается с точки *3* (более высокого температурного уровня). Процесс инжектирования резиновой смеси через литник в замкнутую форму (кривая *3, 4*) должен быть закончен в точке *4* до начала эффективной вулканизации. Подъем температуры изделия до температуры вулканизации (кривые *4, 5* и *4, 6*) занимает меньше времени и расхождение точек *5* и *6* сравнительно невелико, поэтому обеспечить равномерную вулканизацию изделий при литье под

давлением значительно легче, чем при формовой вулканизации. Продолжительность цикла вулканизации в форме при литье под давлением значительно меньше, чем при формовой вулканизации. В результате равномерного и быстрого прогрева смеси появляется возможность вулканизовать при литье под давлением крупногабаритные изделия при 160—190 °С и тонкостенные при 200—210 °С, а также сократить продолжительность вулканизации до 20—60 с.

Благодаря замыканию формы перед впрыском в нее резиновой смеси при литье под давленнем получаются изделия с гладкой поверхностью без облоя и заусениц, не требующие сложной дополнительной обработки.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

У всех литьевых машин, несмотря на многообразие их конструкций, можно выделить следующие основные узлы и механизмы: литьевой питатель, состоящий из инжекционного и материального цилиндров; узел смыкания (приемное устройство), предназначенный для смыкания формы до поступления в нее под определенным давлением резиновой смеси из материального цилиндра и раскрытия формы после вулканизации, а также для предотвращения раскрытия формы в процессе литья; привод литьевой машины и системы управления.

Машины для литья под давлением можно классифицировать по объему отливки; по принципу действия литьевого питателя (плунжерные, шнек-плунжерные, шнековые с предварительной пластикацией и без нее); по виду привода инжекционных и прессовых частей (механические, гидромеханические, гидравлические); по компоновке инжекционной и прессовой частей (горизонтальные, вертикальные и угловые); по числу прессовых узлов (одно- и многопозиционные); по назначению (универсальные и специализированные).

Основными параметрами, определяющими работу литьевых агрегатов, являются следующие:

1. Максимальное давление литья — максимальное давление, которое может обеспечить данный литьевой агрегат при впрыске резиновой смеси в форму. От максимального давления в значительной степени зависит скорость впрыска — объем смеси, продавливаемой в форму в единицу времени.

2. Объем впрыска — объем резиновой смеси, впрыснутый в форму за цикл работы.

3. Особенности разогрева материала в литьевом агрегате при его работе.

Работу приемных устройств оценивают в основном по усилию смыкания формы при литье и вулканизации и способу обогрева.

Усилие смыкания формы зависит от давления смеси в форме и площади сечения изготавливаемого изделия в плоскости разъ-

ема. Учитывая дополнительное давление смеси вследствие температурного расширения, можно определить ожидаемое распорное усилие. Усилие смыкания формы должно быть больше ожидаемого распорного усилия, чтобы предотвратить образование выпрессовок. Облой (выпрессовки) зависит от удельного давления в форме и чистоты обработки поверхности стыка полуформ (рис. IV.82).

На рис. IV.83 показана плунжерная литьевая машина. Она состоит из литьевого питателя и формы (система управления на рисунке не показана). В корпусе литьевого питателя расположена литьевая камера с литником *11*. Резиновую смесь загружают в литьевую камеру через загрузочное отверстие *9*, когда пуансон *10* отводится влево (показано пунктиром) штоком *7* и плунжером *6* гидравлического цилиндра *5*. Корпус литьевого питателя *8*, гидравлический цилиндр *5* по направляющим могут быть отведены влево штоком с плунжером *3*, расположенным в гидравлическом цилиндре. С помощью гидравлической системы цилиндра *4* обеспечиваются необходимая сила прижатия литьевого питателя к литьевой форме и отвод его от формы для извлечения из нее готового изделия. Литьевой питатель расположен на опорной плите *1*.

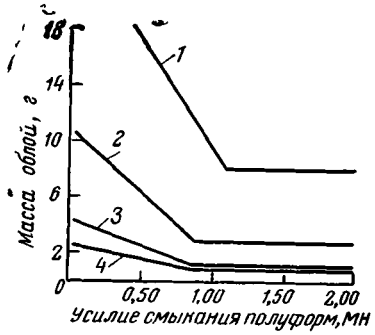


Рис. IV.82. Масса облоя (выпрессовок) при литье в формы в зависимости от давления и усилия смыкания полуформ:
1, 2 — давление 120 МПа; *3, 4* — давление 85 МПа; *1, 2* — стыки полуформ не обработаны; *3, 4* — стыки полуформ хорошо притерты.

Литьевая форма обычно крепится на подвижном столе *12* (или на карусели). Стол колоннами *13* соединен с верхней неподвижной траверсой, на которой установлен гидравлический цилиндр *19* с плунжером *18* и штоком. Форма состоит из полуформ *14* и *16*. Верхняя полуформа *16* закреплена на подвижной траверсе *17* с направляющими (на чертеже не показаны), обеспечивающими точное смыкание полуформы, а нижняя *14* на столе. При подаче гидравлической жидкости под давлением в цилиндр *19* обеспечивается необходимая сила смыкания полуформ, а при подаче гидравлической жидкости под плунжер — подъем верхней полуформы.

Раскрытые формы после очистки смазывают (пульверизацией) и смыкают для проведения последующего цикла литья. Электронагрев полуформ и корпуса литьевого агрегата управляется терморегуляторами.

Плунжерные литьевые агрегаты обеспечивают очень высокое давление литья (обычно до 200 МПа), что позволяет проводить литье резиновых смесей, обладающих высокой вязкостью (выше 100 единиц по Муни при 100 °С), при высоких скоростях впрыска (до 100 см³/с).

Резиновую смесь в литьевую камеру подают прогретой до определенной (60—70 °С) температуры. Для создания оптимальных условий процесса литья и обеспечения необходимого повышения температуры при впрыске необходимо поддерживать определенными давление литья и скорость впрыска.

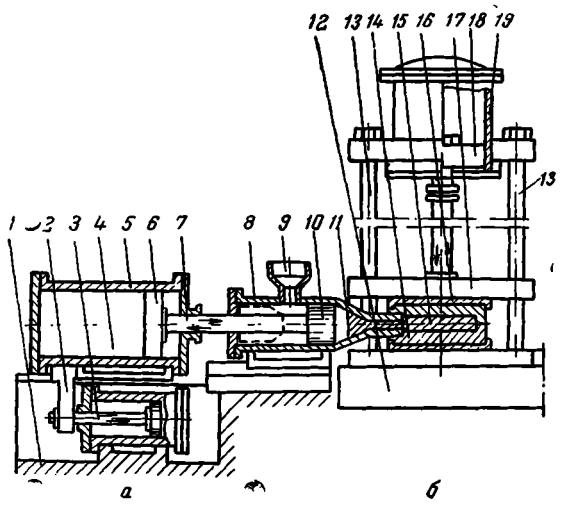


Рис. IV.83. Схема плунжерной литьевой машины:
а — литьевой питатель (агрегат); *б* — приемное устройство; *1* — опорная плита литьевого агрегата; *2* — кронштейн для перемещения подвижного стола литьевого агрегата и прижима мундштука к форме; *3* — шток с плунжером; *4* — неподвижный гидравлический цилиндр; *5* — гидравлический цилиндр для создания давления пуансона в литьевой камере; *6* — плунжер; *7* — шток; *8* — корпус литьевой камеры; *9* — загрузочное окно; *10* — пуансон; *11* — литьевая камера с литником; *12* — подвижный стол с закрепленными формами и механизмом их перезарядки; *13* — колонны; *14* — нижняя полуформа (неподвижная); *15* — изделие внутри формы; *16* — верхняя полуформа (подвижная); *17* — подвижная траверса; *18* — плунжер со штоком; *19* — гидравлический цилиндр перезарядки форм.

Существенным недостатком плунжерных литьевых агрегатов является неудобство их загрузки, невозможность обеспечения равномерного прогрева смеси в корпусе в результате отсутствия перемешивания, а также ограниченность (объемом литьевой камеры) дозы впрыска.

Для облегчения загрузки литьевой камеры плунжерные литьевые питатели сочетают со шнековыми (рис. IV.84), в которых подаваемая в литьевую камеру смесь подвергается дополнительному перемешиванию и равномерно нагревается за счет внутреннего трения и обогрева от стенок камеры. При использовании литьевых питателей шнекового типа (рис. IV.85) появляется возможность значительно увеличить дозу впрыска резиновой смеси, кроме того, загрузку ее в воронку проводить непрерывно в виде ленты. В таких агрегатах обеспечивается пластикация и перемешивание резиновой смеси перед впрыском, а следовательно, и равномерный прогрев смеси. Температуру смеси можно регулировать

обогревом или охлаждением корпуса. Существенным недостатком литьевых агрегатов шнекового типа является невысокое давление литья (20—30 МПа), создаваемое ими. На таких агрегатах возможна переработка резиновых смесей с малой вязкостью (до 40—50 единиц по Муни при 100 °С), предназначенных для изготовления изделий относительно несложной конфигурации. При высоком сопротивлении течению, которое наблюдается при частичном заполнении формы резиновой смесью, увеличивается обратный поток смеси по виткам шнека и опасность ее подвулканизации. Для повышения давления литья и уменьшения обратного потока смеси применяют шнековые литьевые питатели с зубчатыми шестернями, находящимися в зацеплении со шнеком (рис. IV.86). В агрегатах такого типа давление литья может достигать 150 МПа. Вследствие сложности конструкции и возможности подвулканизации смеси применение литьевых машин шнекового типа в производстве резиновых изделий методом литья под давлением ограничено.

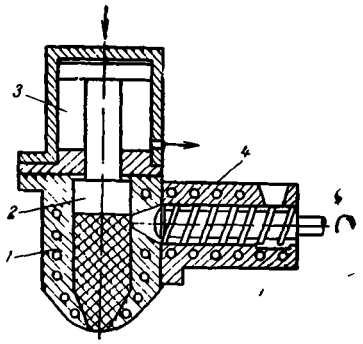


Рис. IV.84. Схема плунжерного литьевого агрегата со шнековым питателем:
1 — литьевой цилиндр; *2* — плунжер; *3* — силовой цилиндр; *4* — шнековый питатель.

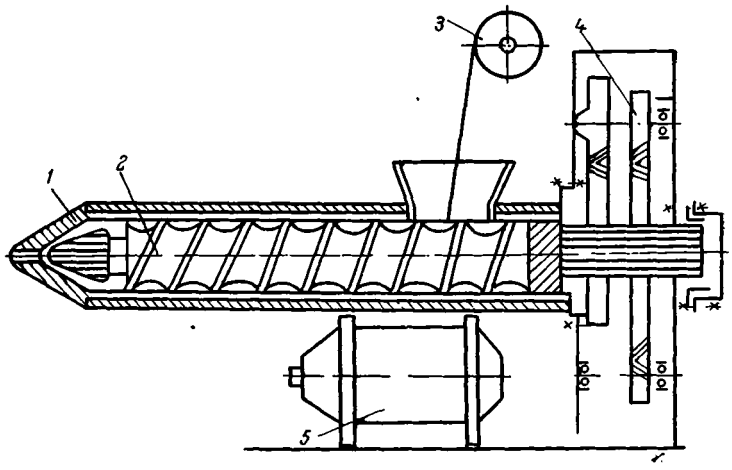


Рис. IV.85. Схема литьевого агрегата шнекового типа:
1 — корпус; *2* — шнек; *3* — катушка с лентой резиновой смеси; *4* — редуктор; *5* — двигатель.

Достоинствами шнековых и плунжерных литьевых питателей обладают шнек-плунжерные литьевые питатели. Шнек плунжер-

ный литьевой питатель (рис. IV.87) состоит из вращающегося шнека *5*, расположенного в корпусе литьевого цилиндра *1*, снабженного каналами *3* и *8* для термостатирующей жидкости, электродвигателя *10*, редуктора *9* и силового гидравлического цилиндра *11*, который обеспечивает осевое перемещение шнека в корпусе литьевого цилиндра. Резиновая смесь в виде ленты с катушки *7* подается в загрузочную воронку *6*, где захватывается витками шнека и перемещается в сторону запорного клапана *15* в переднюю часть литьевого цилиндра. Преодолевая сопротивление клапана, резиновая смесь под определенным давлением, обусловлен-

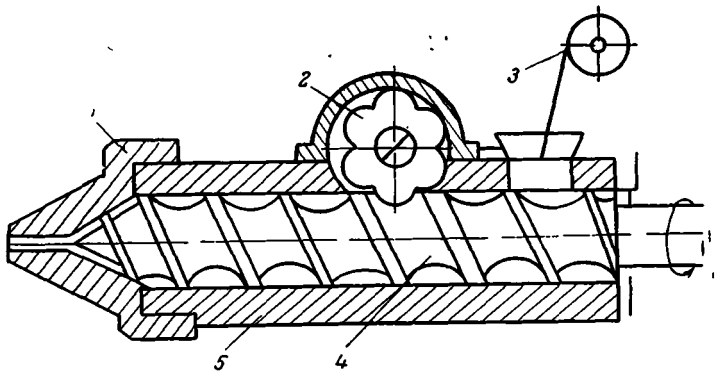


Рис. IV.86. Схема литьевого агрегата шнекового типа с запорными шестернями: *1* — головка литьевого агрегата; *2* — запорная шестерня; *3* — катушка с лентой резиновой смеси; *4* — шнек; *5* — корпус.

ным противодавлением в силовом гидроцилиидре и входовым сопротивлением литникового устройства (сопла) *2*, накапливается в передней части литьевого цилиндра. При этом шнек, по мере накопления смеси в передней части литьевого цилиидра, движется в осевом направлении, перемещая шток *14* с поршнем *12*. После накопления в передней части литьевого цилиндра необходимой порции резиновой смеси вращение шнека прекращается. Для впрыска резиновой смеси в литьевую форму, в гидравлическом силовом цилиидре, создается давление, под действием которого шнек, работая как плунжер, перемещаясь в литьевом цилиндре, продавливает смесь через литниковые каналы в полость литьевой формы. Запорный клапан *15* (см. рис. IV.87) препятствует обратному движению смеси по виткам шнека. Этапы заполнения формы резиновой смесью с помощью литьевого питателя шнек-плунжерного типа показаны на рис. IV.88.

В литьевых агрегатах шнек-плунжерного типа резиновая смесь подвергается интенсивному перемешиванию и нагреву за счет тепла стенок цилиндра и виутреннего трения. В шнек-плунжериых литьевых питателях создается высокое давление литья (до 200 МПа). Для равномерного разогрева смеси и ее гомогени-

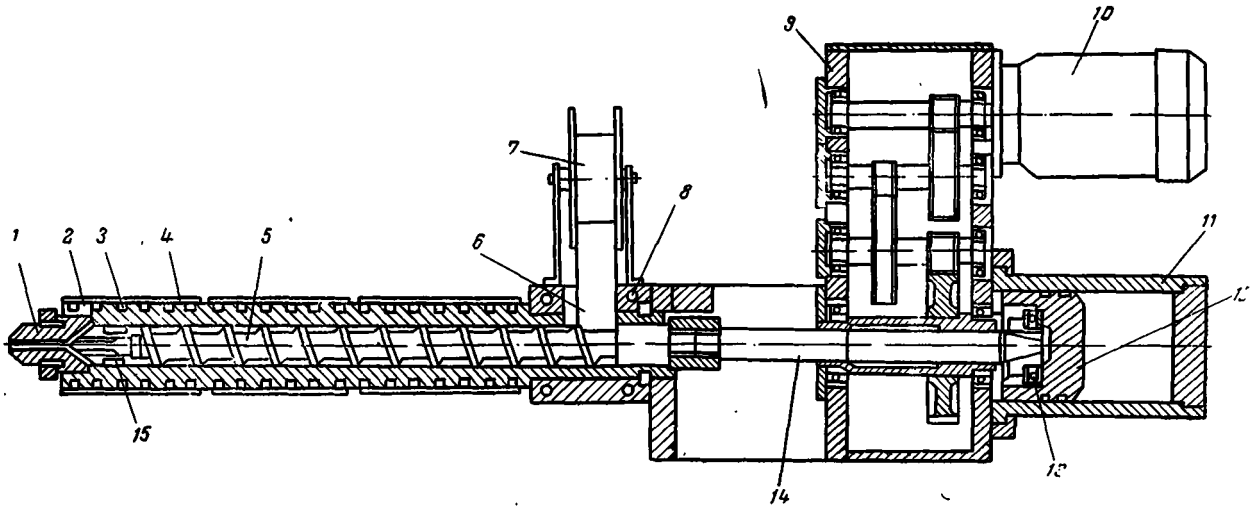


Рис. IV.87. Схема литьевого агрегата шнек-плунжерного типа:

1 — сопло; *2* — литьевой цилиндр; *3, 8* — каналы для термостатирующей жидкости; *4* — кожух; *5* — шнек; *6* — загрузочная воронка; *7* — катушка с лентой резиновой смеси; *9* — редуктор; *10* — привод; *11* — силовой цилиндр; *12* — поршень; *13* — упорный подшипник; *14* — шток; *15* — запорный клапан.

:ации рекомендуется применять червяки (шнеки) с переменной глубиной нарезки (степень сжатия червяка 1,1—1,5) и отношением длины червяка к его диаметру 8—10. Литьевые машины шнек-плунжерного типа выпускают с различными объемом отливки и давлением литья, диаметром и частотой вращения червяка. При использовании таких машин становится возможным изготавливать изделия любых размеров.

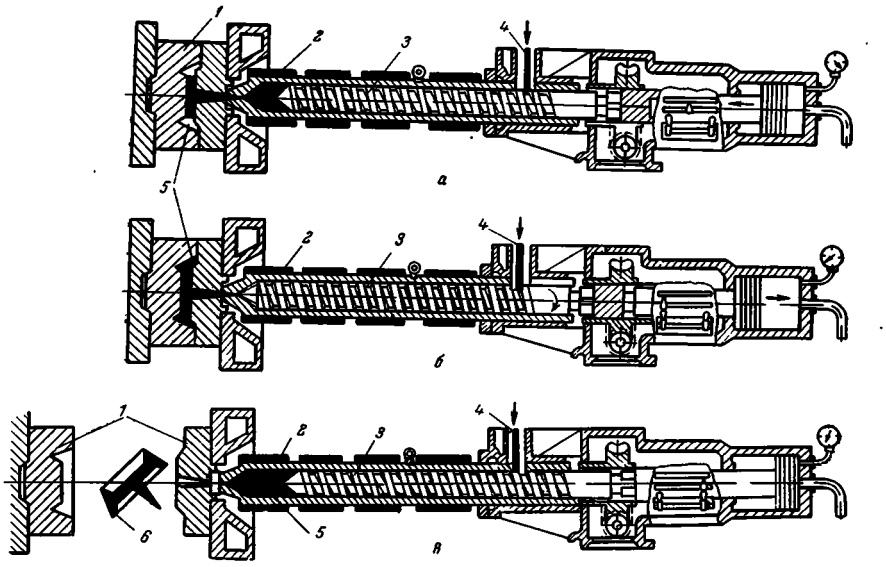


Рис. IV.88. Этапы заполнения формы резиновой смесью с помощью литьевого агрегата шнек-плунжерного типа:

а — впрыск (шнек движется поступательно); *б* — вулканизация изделия и набор дозы (шнек вращается); *в* — извлечение изделия из формы; *1* — форма; *2* — литьевой питатель (прижат к форме); *3* — шнек; *4* — загрузочная воронка; *5* — резиновая смесь; *6* — свулканизованное изделие

Качество изделий, изготавливаемых литьем под давлением, зависит от конструкции литьевой формы и ее качественного выполнения. Литьевые формы классифицируются в зависимости от их установки на машине (на стационарные, с запасным комплектом вкладышей и формы со съемной средней частью), по положению разъема, по числу оформляющих гнезд — одногнездные и многогнездные — и разъемных деталей, по способу и степени автоматизации и механизации удаления изделий из формы.

Число гнезд в форме и параметры литниковой системы определяют с учетом габаритов и конструкции отливаемого изделия, основных параметров литьевого питателя и приемного устройства (давления литья, дозы впрыска, усилия смыкания формы, разме-

ров нагревательных плит), а также литьевых свойств резиновой смеси (вязкости, плотности, степени усадки). Суммарный объем всех формуемых деталей с учетом объема литников и возможных выпрессовок должен быть меньше максимального объема впрыска литьевой машины.

Расположение изделий (гнезд) в форме должно быть таким, чтобы путь течения резиновой смеси в форме был минимальным в результате возможного увеличения гидравлического сопротивления и склонности резиновых смесей к подвулканизации. Литниковая система не должна иметь встречных потоков, острых углов и завихрений. Она должна обеспечивать удаление воздуха из гнезд, извлечение изделий из формы и их последующую отделку с минимальными затратами труда.

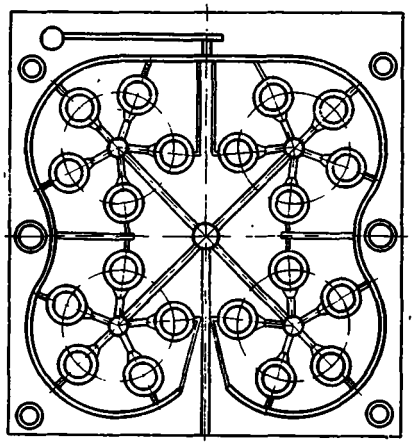


Рис. IV.89. Многогнездная литьевая форма с различным расположением гнезд, снабженная системой вакуум-отсоса.

Многогнездная форма для производства изделий литьем под давлением представлена на рис. IV.89.

Цикл работы машины, если в приемном устройстве находится одиа форма, будет включать следующие операции: подвод и отвод литьевого питателя от формы; впрыск резиновой смеси в форму; заполнение литьевого цилиндра; раскрытие и закрытие формы: извлечение изделия из формы; вулканизацию изделия. Продолжительность вулканизации резиновой смеси в форме обычно больше продолжительности заполнения формы или извлечения изделий из нее. Поэтому для повышения производительности машины приемные устройства выполняют многопозиционными, с различным расположением замыкающих (зажимных) устройств. Размещение зажимных устройств в многопозиционных машинах показано на рис. IV.90. Число позиций в приемных устройствах может быть различным (обычно кратным 2) для некоторых машин оно достигает 24. Работа многопозиционной машины характеризуется темпом — временем от начала одного впрыска до начала другого.

Число позиций z в форме в зависимости от темпа работы машины и продолжительности вулканизации определяют по формуле:

$$z = [(\tau_в + \tau_ф)/\tau_м] + 1$$

где $\tau_в$ — продолжительность вулканизации изделия; $\tau_ф$ — продолжительность заполнения формы; $\tau_м$ — темп работы машины.

Зная позиционность машины z и продолжительность вулканизации, определяют темп работы машины.

Производительность G (шт/ч) многопозиционной машины для изделий, имеющих одинаковую продолжительность вулканизации, рассчитывают по формуле:

$$G = \frac{3600}{t_м z}(n_1 z_1 + n_2 z_2 + \cdots + n_n z_n)$$

где n_1, n_2, ... n_n — число гнезд в форме, находящейся соответственно в z_1, z_2, ... z_n позиции.

Применение метода литья под давлением способствует существенному повышению производительности труда благодаря уменьшению трудовых затрат при получении заготовок и обработке готовых изделий, повышению производительности оборудования и автоматизации процессов. Себестоимость изделий, выпускаемых в большом количестве методом литья под давлением, несмотря на высокую стоимость форм и литьевых машин, обычно ниже себестоимости изделий, получаемых вулканизацией в прессе. Основное снижение себестоимости происходит за счет сокращения расхода резиновых смесей и трудовых затрат. Для получения высококачественных изделий методом литья под давлением необходимо строго выдерживать технологические процессы (приготовление резиновых смесей, процесс литья) и тщательно контролировать качество применяемого сырья и полуфабрикатов. Даже незначительные отклонения вязкости и продолжительности подвулканизации резиновых смесей могут явиться причиной различных дефектов на литьевом изделии.

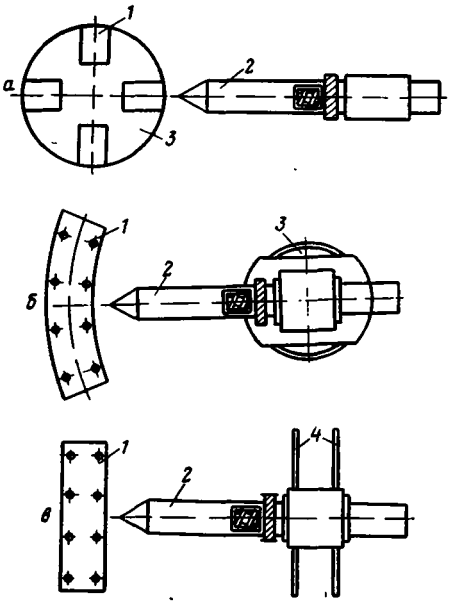


Рис. IV.90. Схема размещения зажимных устройств в многопозиционных литьевых машинах на поворотном столе (*а*), по радиусу план-шайбы (*б*) и в линию (*в*):

1 — приемные устройства; *2* — литьевой питатель; *3* — поворотный стол; *4* — направляющие перемещения литьевого питателя.

По физико-механическим показателям литьевые вулканизаты обычно аналогичны прессовым.

Точность размеров литьевых изделий выше, чем прессовых. Отмечается повышение работоспособности резино-металлических

изделий, полученных литьем под давлением, по сравнению с прессовыми, что объясняется повышением прочности связи резины с арматурой.

ПРОИЗВОДСТВО РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ЖИДКОГО ФОРМОВАНИЯ

Методом жидкого формования обычно изготавливают изделия на основе низкомолекулярных (жидких) каучуков. Из-за низкой вязкости компонентов для этого процесса не требуется примене-

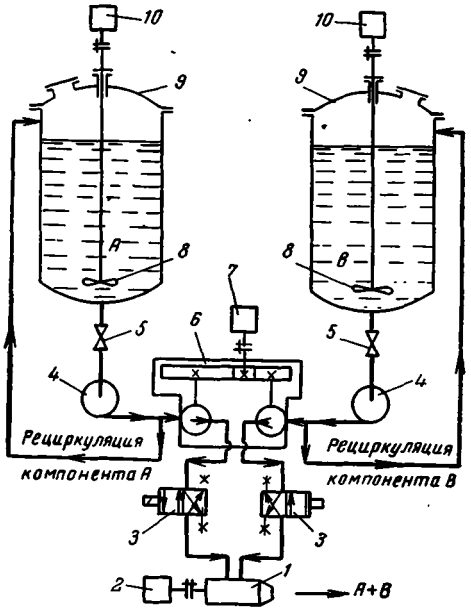


Рис. IV.91. Схема процесса жидкого формования:
1 — смесительная головка; *2* — привод смесительной головки; *3* — клапан; *4* — рециркуляционные насосы; *5* — кран; *6* — дозатор; *7* — привод дозатора; *8* — мешалки; *9* — реакторы; *10* — привод мешалки.

ния высоких давлений при перемешивании компонентов и их впрыске в форму. Для ведения технологического процесса жидкого формования литьевая установка обычно состоит из следующих основных узлов:

реакторов для подготовки исходных компонентов;

дозирующих устройств;

смесительного устройства, из которого жидкая композиция, готовая для отверждения, при повышенной температуре впрыскивается в литьевые формы;

системы перемещения литьевых форм (или смесительного устройства);

системы автоматического управления операциями.

Реакторы, дозирующие и смесительные устройства, в которых находятся и смешиваются компоненты (олигомер, удлинитель цепи

и сшивающий агент), как правило, выделяются в отдельный узел — шприц-автомат (рис. IV.91).

Из шприц-автомата, в который дозаторами поступают необходимые компоненты в определенном соотношении, композиция, готовая к отверждению, впрыскивается в форму, закрепленную на карусельной установке (рис. IV.92), которая периодически поворачивается для подведения к шприц-автомату следующей формы. Темп работы установки определяется временем впрыска термореактивной литьевой композиции в форму, временем ее отверждения

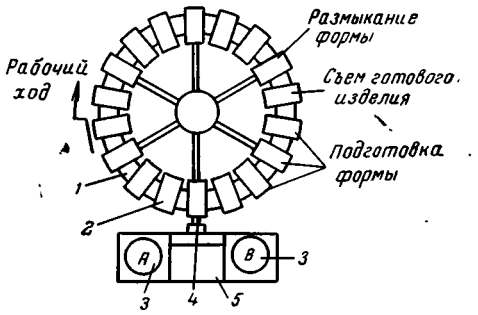


Рис. IV.92. Схема производства изделий методом жидкого формования на карусельной установке:

1 — карусельный стол; *2* — формодержатели с формами; *3* — реакторы; *4* — смесительная головка; *5* — шприц-автомат.

(обычно 4—8 мин) и числом форм, находящихся на карусельной или другой установке для перемещения форм. Метод жидкого формования широко применяется при производстве эластичных подошв для обуви, а также для производства обуви и некоторых массивных резиновых изделий.

Литература

Шварц А. И., Кангаров Г. С. Литьевое формование резиновых технических изделий. М., «Химия», 1975. 168 с.

Лепетов В. А. Резиновые технические изделия. Изд. 3-е, Л., «Химия», 1976. 440 с.

Шварц А. И. Анализ процесса литьевого формования и выбор оптимальных параметров при работе на литьевых машинах червячно-плунжерного типа. Темат. обзор. Сер. «Производство шин, РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 83 с.

Ахрамеев А. Ф. и др. Формы для производства РТИ методом литья под давлением. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975. 98 с.

Галле А. Р., Городничев Ю. Н., Кангаров Г. С. Изготовление массивных формовых изделий. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975. 66 с.

Павлов В. Б. и др. Современное литьевое оборудование для производства формовых резинотехнических изделий. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 85 с.

Морозов Ю. Л. и др. «Химия и технология жидкого формования обуви». Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975. 95 с.

Глава 21

РЕЗИНОВЫЕ КЛЕИ

Резиновыми клеями называются растворы каучука или резиновых смесей в каком-либо органическом растворителе или смеси растворителей. Клеи используют в производстве прорезиненных тканей, тонкостенных резиновых изделий, имитированной кожи, а также для склеивания деталей при изготовлении изделий сложной конфигурации.

Некоторые клеи применяют для крепления резины к металлу, дереву, бетону и другим материалам.

В зависимости от содержания различиых ингредиентов, серы и ускорителей клеи подразделяют на невулканизующиеся, вулканизующиеся и самовулканизующиеся.

Невулканизующиеся клеи холодного отверждения содержат в своем составе каучук или продукты обработки каучука и различные добавки, придающие клею определенный цвет или специфические свойства.

Вулканизующиеся клеи холодного и горячего отверждения содержат вулканизующие вещества, ускорители и другие необходимые для структурирования ингредиенты.

Самовулканизующиеся клеи содержат в своем составе ультраускорители, обусловливающие вулканизацию этих клеев при комнатной (18—23 °С) или слегка повышенной (25—30 °С) температуре.

В зависимости от назначения клеи подразделяются на конфекционные, служащие для склеивания отдельных невулканизованных резиновых деталей; конструкционные для прорезинивания тканей, изготовления тонкостенных изделий без шва, крепления резины к металлу, дереву, бетону и другим материалам, склеивания вулканизатов, металлов, дерева и других подобных материалов; обувные.

В зависимости от вязкости и концентрации различают клеи: жидкие (соотношение полимер — растворитель равно 1 : 10—1 : 20), средней концентрации (1 : 10—1 : 5) и мази — густые клеи — (соотношение 1 : 5—1 : 1).

РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ РЕЗИНОВЫХ КЛЕЕВ

Растворение высокомолекулярных веществ, в том числе и каучуков, можно рассматривать как процесс, аналогичный смешению двух жидкостей, причем закономерности пластификации каучуков

и их растворения одинаковы. В случае совместимости полимера и растворителя практически отсутствует предел их взаимной растворимости. Пределы необходимой концентрации клеев определяются практически в зависимости от допустимой для технологического процесса вязкости раствора полимера.

Растворителями каучука являются химически инертные по отношению к нему летучие органические вещества, хорошо с ним совместимые. Эффективная растворимость возможна при соблюдении приблизительного равенства параметров растворимости полимера и растворителя.

При выборе растворителей для различных каучуков обычно руководствуются общим правилом: неполярные вещества хорошо растворяются в неполярных, а полярные — в полярных растворителях.

Хороший результат могут дать смеси растворителей, подобранные так, чтобы соблюдалось условие

$$\delta_p = \delta_1\Phi_1 + \delta_2\Phi_2$$

где δ_p — параметр растворимости соответствующего каучука; δ_1 и δ_2 — параметры растворимости растворителей, причем $\delta_1 < \delta_p < \delta_2$; Φ_1 и Φ_2 — объемные доли растворителей.

Растворители для клеев должны не только обладать хорошей растворяющей способностью, но и обеспечивать правильность и безопасность ведения технологического процесса, иметь низкую стоимость, быть химически стойкими, негигроскопичными, пожаро- и взрывобезопасными, не оказывать отрицательного влияния на качество клея и получаемой клеевой пленки, обладать минимальной токсичностью, определенной скоростью испарения и достаточной для технических целей скоростью растворения каучука, не иметь неприятного запаха.

При изготовлении клеев на основе неполярных каучуков наиболее широко применяют *алифатические углеводороды.* К этой группе растворителей относятся легкие фракции перегонки нефти — бензины с различными температурами кипения. В резиновой промышленности используют специальные, наименее токсичные бензины Бр-1 («Галоша») и БР-2, содержащие не более 3% ароматических углеводородов.

Ароматические углеводороды обладают лучшей растворяющей способностью, чем алифатические, причем они хорошо растворяют как неполярные, так и полярные каучуки, но в отечественной промышленности их почти не применяют вследствие повышенной по сравнению с бензином токсичности. Из этой группы растворителей иногда используют бензол, толуол и смесь ксилолов, известную под названием «сольвент-нафта».

Однако бензол имеет сравнительно высокую температуру кристаллизации (+5,5 °С) и при транспортировании в зимний период клеи, изготовленные на его основе, замерзают.

Хлорированные углеводороды жирного ряда обладают хорошей растворяющей способностью, как и ароматические углеводороды. Хлорированные углеводороды менее горючи, однако многие из них токсичны; поэтому при работе с ними необходимо соблюдать соответствующие меры предосторожности. Кроме того, они малостабильны на свету и при повышенной температуре. Наиболее дешевым и доступным является дихлорэтан. Одиако вследствие токсичности и малой стабильности он не нашел широкого применения в резиновом производстве.

Для приготовления клеев на основе полярных каучуков (бутадиен-нитрильных, хлоропреновых) получили распространение смесь бензина с уксусноэтиловым эфиром (этилацетатом) в различных соотношениях и кетоны (ацетон, метилэтилкетон и др.).

Химическая стойкость. Важно, чтобы растворитель в процессе изготовления клея оставался стабильным и не вступал в химическое взаимодействие с каучуком. Этому требованию удовлетворяют такие растворители, как бензин и бензол; они достаточно инертны. Хлорированные углеводороды менее стабильны, они могут отщеплять хлористый водород или даже хлор, в особенности при повышенных температурах.

Дихлорэтан обладает плохой стабильностью. При отщеплении хлористого водорода происходит взаимодействие его с каучуком, что сказывается на свойствах каучука. Следует отметить, что при добавлении небольших количеств этилового спирта стабильность дихлорэтана значительно возрастает.

Иногда способностью растворителей претерпевать химические изменения пользуются с определенной целью. Так, благодаря способности скипидара окисляться с образованием перекисей становится возможным получить нерастворяющуюся пленку на основе полихлоропренового клея.

Гигроскопичиость. Некоторые растворители способны поглощать воду. При наличии воды в растворителях применение клеев на их основе становится практически невозможным. Например, вулканизация пленки клея, содержащего однохлористую серу, невозможна даже в присутствии следов воды вследствие разложения хлорида серы водой. При наличии следов воды понижается клейкость пленок.

Токсичность. Растворители, применяемые для изготовления клеев, являются в большей или меньшей степени токсичными. Их содержание в воздухе производственных помещений не должно превышать предельно допустимых концентраций (ПДК). Ниже приведены значения ПДК (мг/м^3) для некоторых растворителей:

Бензин Бр-1	300	Дихлорэтан	10
Циклогексаи	80	Сероуглерод	10
Ксилол	50	Хлороформ	10
Толуол	50	Этилацетат	200
Бензол	20	Метилэтилкетон	200
		Скипидар	300

Пожаро- и взрывоопасность. Все углеводороды, применяемые в качестве растворителей, горючи, а следовательно, и пожароопасны. Показателями пожароопасности могут служить температура вспышки, температура самовоспламенения и пределы взрываемости смеси паров растворителей с воздухом.

Температура вспышки является важнейшим показателем огнеопасности растворителей. *Температурой вспышки* называется та наименьшая температура, при которой смесь паров растворителя с воздухом воспламеняется от открытого источника огня. Ниже этой температуры воспламенения не наблюдается.

Температурой самовоспламенения называется та наименьшая температура окружающей среды, при которой начинается саморазогрев вещества и оно воспламеняется в отсутствие открытого источника огня. При этом количество тепла, выделяющегося в результате окислительной реакции, будет больше тепла, отводимого в окружающую среду.

Самовоспламенение большинства растворителей происходит при температурах 90—500 °С.

Пределы взрываемости показывают ту минимальную и ту максимальную концентрацию паров растворителей в воздухе, между которыми возможен взрыв паровоздушной смеси. Пределы взрываемости для веществ непостоянны и зависят от внешних условий (температуры, давления, мощности источника воспламенеиия). С повышением температуры пределы взрываемости расширяются.

Пожарная опасность значительно увеличивается (особенно в зимнее время), если применяемый растворитель является диэлектриком: при его движении возникают электрические заряды высокого напряжения, при разряде которых возможен пожар.

Для предотвращения скопления зарядов статического электричества токопроводящие поверхности заземляют. Кроме того, при-

Таблица IV.11. **Свойства различных растворителей**

Свойства	Бензин Бр-1	Этилацетат	Бензол	Ксилол	Дихлорэтан	Сероуглерод
Плотность, кг/м³	730	901	880	863	1260	1270
Показатель преломления	1,380—1,385	1,3724	1,501	1,495—1,505	1,445	1,62
Температура кипения, °С	80—120	77,1	80,1	136,5	83,5	46,3
Температура вспышки, °С	—17	—2	—11	29	9	—43
Температура самовоспламенения, °С	350	400	540	590	413	90
Пределы взрываемости в воздухе, % (об.)						
нижний	1,1	3,55	1,4	0,93	6,2	—
верхний	5,4	16,8	7,1	4,5	16	—
Параметр растворимости $(МДж/м^3)^{1/2}$	15,3	18,5	18,6	18,2	20,2	20,4

меняют увлажнение воздуха, антистатические присадки, ионизацию воздуха при помощи радиоактивных и электрических ионизаторов.

Данные, характеризующие свойства некоторых растворителей, приведены в табл. IV.11.

Скорость испарения. При разработке технологических процессов, связанных с применением клеев, всегда учитывают скорость испарения растворителей. Она зависит от давления паров растворителя, которое меняется от температуры (рис. IV.93).

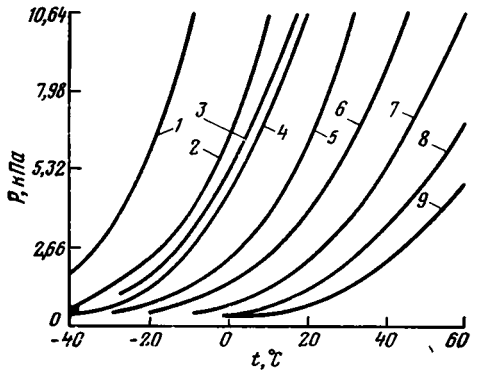


Рис. IV.93. Зависимость давления P паров растворителей от температуры t:
1 — сероуглерод; *2* — *н*-гексан; *3* — четыреххлористый углерод; *4* — бензол; *5* — *н*-гептан; *6* — толуол; *7* — *н*-октан; *8* — *м*-ксилол; *9* — *н*-нонан.

Если при испарении растворителя из клея температура снижается до точки конденсации влаги, находящейся в воздухе, на поверхности пленки образуется роса; при этом резко снижаются клейкость поверхности и прочность склеивания. Поэтому легколетучие и низкокипящие растворители не находят практического применения для изготовления клеев. Кроме того, при быстром испарении растворителя сразу образуется поверхностная пленка, препятствующая дальнейшему испарению растворителя. Вследствие этого при вулканизации клеевой пленки происходит образование в ней пор, а также наблюдается отслаивание пленки от поверхности изделий.

Более эффективно применять смесь растворителей, температуру кипения которой можно изменять в сравнительно широких пределах, например бензины — смесь углеводородов с температурой кипения 60—135 °С. При наличии в смеси менее летучих компонентов предотвращается возможность образования поверхностной пленки после нанесения клея на поверхность изделия.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КЛЕЕВ И МЕТОДЫ ИХ ИСПЫТАНИЯ

В зависимости от назначения к резиновым клеям предъявляют различные требования. Наиболее общими требованиями являются: растворимость в технически доступных и нетоксичных растворителях; стабильность при хранении, которая может нарушаться в результате структурирования или деструкции полимера или вследствие изменения физического состояния компонентов

(кристаллизации ингредиентов); постоянная вязкость при определенной концентрации; высокая прочность связи между склеиваемыми элемеитами как до, так и после вулканизации, а также в процессе эксплуатации.

Вязкость растворов каучука зависит от молекулярной массы полимера и его концентрации в растворе, от особенностей взаимодействия полимера с растворителем, температуры. Для концентрированных растворов полимеров, к которым можно отнести резиновые клеи, характерна аномалия вязкости, т. е. существенная зависимость коэффициента вязкости от скорости деформации. Это объясняется изменением ориентации молекулярных цепей при течении растворов полимеров в зависимости от скорости течения, а также взаимодействием макромолекул в растворе. С увеличением концентрации раствора полимера его вязкость возрастает очень резко, что объясняется увеличением взаимодействия макромолекул в растворе, а также связыванием растворителя полимером. Вязкость растворов значительно увеличивается с повышением молекулярной массы полимера.

Зависимость вязкости η концентрированных растворов полимеров от их молекулярной массы выражается уравнением

$$\eta = AM^{\alpha} c^{\beta}$$

где A, α и β — константы, причем значения для α и β могут достигать значений 3,5 и 5—7 соответственно; c — концентрация раствора.

Вязкость клеев зависит не только от концентрации и молекулярной массы полимера, но и от природы растворителя. Изменяя указанные параметры, можно в широких пределах менять вязкость клеев. По вязкости можно контролировать качество клеев и их стабильность.

В практике для оценки вязкости пользуются условными единицами, удобными для проведения сравнительных испытаний. Чаще всего вязкость оценивают по времени полного или частичного истечения определенного количества испытываемого клея через калиброванное отверстие (обычно диаметром 5,4 или 4 мм) из специальной воронки (обычно емкостью 100 см^3). Вязкость клея выражают в единицах времени (с или мин). Распространенным способом является оценка вязкости по времени прохождения при свободном падении шарика определенных массы и размера через слой клея строго определенной толщины.

По прочности связи между склеенными материалами судят о клеящей способности клеев, т. е. о адгезионных и когезионных свойствах клеевой пленки. Обычно клеящую способность оценивают по сопротивлению расслаиванию двух полосок склеиваемых материалов (например, ткани) размером 240×50 мм или 100×25 мм, на которые наносят определенное количество клея, а затем просушивают и дублируют при заданном давлении. Дублированные образцы в зависимости от вида и назначения клея выдерживают необходимое время при температуре 18—23 °С или под-

вергают вулканизации. Дублированные образцы расслаивают на разрывной машине со скоростью 200±20 мм/мин и определяют минимальное значение прочностн связи двух склеенных полосок, которое обычно выражают в Н/см или в Н на ширину полоски. Таким образом может быть определена прочность склеивания между слоями ткани, резины, прорезиненных тканей или резины с другими материалами.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ РЕЗИНОВЫХ КЛЕЕВ

Клеи готовят на основе чистых каучуков нли резнновой смеси. Для изготовления ненаполненных клеев применяют иатуральные каучуки высших сортов (смокед-шитс, светлый креп) или хлоропреновые каучуки, которые благодаря способности к кристаллизации образуют прочную клеевую пленку.

Для получения клеев на основе некристаллизующихся сиитетических каучуков применяют наполненные резиновые смеси.

В среде растворителя каучуки и резиновые смеси виачале иабухают и только затем переходят в раствор, причем скорость растворения полимера тем больше, чем меиьше его молекулярная масса. Для ускорения процесса растворения и уменьшения вязкости клея высокомолекулярные каучукн (натуральный, хлоропреновый) пластицируют. При пластикации уменьшается молекулярная масса каучука, разрушается рыхлая пространственная сетка, образованная при взаимодействии функциональных групп молекул полимера натурального каучука с природным белком, присутствующим в нем, или в результате окислительных процессов, что позволяет получить клей с высокой концентрацией при низкой вязкости. Хотя при использовании таких клеев расход растворителя значительно снижается, прочность клеевой пленки ухудшается.

Вязкость клея можно несколько уменьшить, добавив в него небольшое количество ассоциированных жидкостей (спиртов, кетонов), однако при этом снижается стабильность клея.

Во время хранения клеев возможно выпадение из раствора крупных кристаллов серы. При использовании таких клеев, особенно в производстве прорезиненных тканей, происходит неравномерная вулканизация изделий, обусловливающая их ускоренное старение и повышенную газопроницаемость.

Кристаллизация серы в клеях зависит от ее растворимости в каучуке и растворителе. С повышением температуры растворимость серы в каучуке и беизине увеличивается. Ниже приведена растворимость серы в бензине Бр-1 при различных температурах

Температура, °С	10	20	30	40	50	60	70
Растворимость в бензине, %							
молотой серы	0,11	0,60	1,00	1,45	1,55	1,70	2,15
серного цвета	0,09	0,40	0,85	1,20	1,35	1,60	2,00

Растворимость серы в сероуглероде составляет 31,5% прн 22 °С, в четыреххлористом углероде 1,87% при 20 °С и в бензоле

1,58% при 15 °С. При 20 °С растворимость серы в каучуке равна 1%, а в бензине (в зависимости от вида серы) 0,4—0,6%; с увеличением температуры она резко возрастает. Поэтому в процессе изготовления резиновой смеси, а затем клея (при температуре, близкой к 50—55 °С) вся сера обычно переходит в раствор, а во время хранения при медленном охлаждении клея (при температуре, близкой к 20—25 °С) выделяется из него в виде довольно крупных кристаллов.

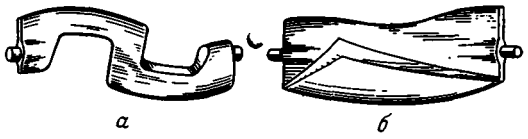
Если смешение и приготовление клея проводить при температуре 20—25 °С, то можно замедлить растворение серы, а следовательно, и обратную ее кристаллизацию из клея. Однако проведение процесса в таком температурном режиме связано со значительными трудностями.

Для предупреждения выпадения серы в клей рекомендуется вводить поверхностно-активные вещества (стеариновую или олеиновую кислоты). Эти вещества задерживают образоваиие крупных кристаллов серы, но полностью его не устраняют, причем они активны только при изготовлении клеев при температурах выше 70 °С.

Резиновые смеси для изготовления клеев не должны содержать высокоактивных наполнителей, способствующих образованию нерастворимого каучукового геля, так как в этом случае замедляется растворение смеси, а также снижается стабильность клея при хранении.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЛЕЕВ

Клеи готовят в клеемешалках различного типа. Густые клеи (мази) готовят преимущественно в клеемешалках с опрокидывающимся корпусом (корытом). Каучук или резиновую смесь с растворителем смешивают в клеемешалках (емкостью 10—800 л)

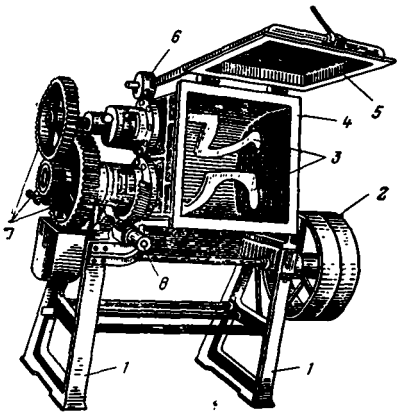


а *б*

Рис. IV.94. Вид *Z*-образных (*а*) и роторных (*б*) лопастей.

с двумя горизонтальными *Z*-образными или роторными лопастями (рис. IV.94); частота вращения лопастей неодинакова. При выгрузке клея корыто наклоняют на 90—110° специальными подъемными (опускными) механизмами (многоходовым винтом, цепной лебедкой и др.). При такой конструкции привода лопастей допускается их вращение и в наклонном положении корпуса, что облегчает выгрузку густого клея. На рис. IV.95 показано устройство горизонтальной лопастной клеемешалки.

Жидкие клеи с низкой вязкостью изготовляют преимущественно в клеемешалках со стационарным корпусом (рис. IV.96) емкостью 125—2000 л; причем рабочая емкость составляет 60—70% от общей емкости аппарата. Горизонтально расположенные лопасти цилиндрической формы с двумя или тремя небольшими крыльями имеют одинаковую частоту вращения (25—40 об/мин).



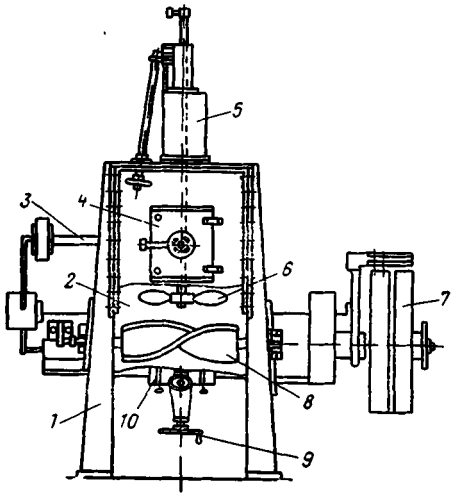


Рис. IV.95. Горизонтальная лопастная клеемешалка:
1 — станина; *2* — шкив; *3* — лопасти; *4* — опрокидывающееся корыто; *5* — крышка; *6* — противовес; *7* — зубчатая передача; *8* — червячная передача.

Рис. IV.96. Клеемешалка со стационарным корпусом для приготовления жидких клеев:
1 — станина; *2* — корпус клеемешалки с двумя лопастями; *3* — бензопровод; *4* — загрузочное окно; *5* — привод верхней мешалки; *6* — верхняя лопасть пропеллерного типа; *7* — привод лопастей; *8* — горизонтальные лопасти роторного типа; *9* — нижний клапан; *10* — разгрузочный люк.

Для улучшения смешения и циркуляции растворителя, имеющего низкую плотность и располагающегося в верхней зоне корпуса, клеемешалка снабжена третьей лопастью пропеллерного типа, установленной на вертикальном валу; лопасть вращается с частотой 100—140 об/мин, специальный механизм позволяет изменять положение лопасти по высоте.

Клей выгружают из аппарата через нижний клапан, в случае заедания клапана его можно выгрузить через резервный разгрузочный люк.

Клеи средней концентрации готовят разведением густых клеев в вертикальных цилиндрических клеемешалках с винтообразными лопастями (рис. IV.97) емкостью 50—500 л. Клеемешалка состоит из цилиндрического корпуса, в который опущены три винтообразные лопасти, приводимые во вращение от реверсивного при-

вода. Готовый клей выгружают через клапан, расположенный в нижней части корпуса. Вращающиеся винтообразные лопасти создают интенсивную циркуляцию массы клея, что способствует ускорению процесса смешения.

Клеемешалки такого типа иногда используют в качестве промежуточных емкостей для хранения клея. Клеемешалки емкостью 50—100 л могут быть передвижными (их устанавливают на специальной подвижной платформе).

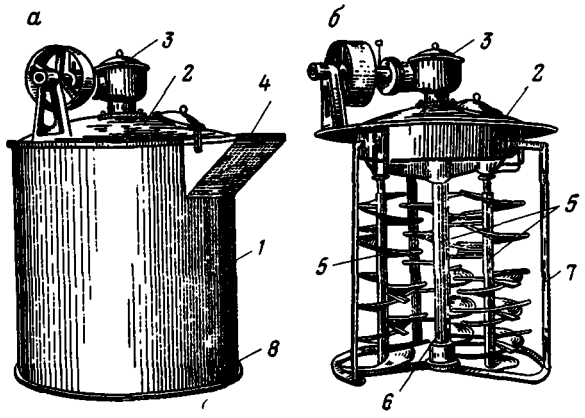


Рис. IV.97. Вертикальная цилиндрическая клеемешалка с винтообразными лопастями:

1 — корпус; *2* — крышка; *3* — привод; *4* — загрузочная воронка; *5* — лопасти; *6* — вертикальный вал; *7* — связи жесткости; *8* — штуцер для выгрузки.

При получении клея с применением легковоспламеняющихся растворителей следует соблюдать правила охраны труда и противопожарной безопасности.

Резиновые смеси перед загрузкой в клеемешалку необходимо обработать на вальцах и загрузить в аппарат в виде тонких листов. Далее заполнить клеемешалку на $^1/_3$ растворителем и по мере набухания смеси в два-три приема или непрерывно при перемешивании добавить остальной растворитель.

Продолжительность изготовления клея (3—6 ч) зависит от пластичности и состава резиновой смеси, а также от емкости клеемешалки. Ее можно значительно сократить, если оставить каучук предварительно набухать в растворителе в течение 12—24 ч. При этом хотя и усложняется процесс получения клея, однако появляется возможность уменьшить температуру в клеемешалке. Некоторые ингредиенты резиновых смесей (ультраускорители и ускорители высокой активности) вводят в клей в процессе его приготовления непосредственно в клеемешалку. Существенно ускорить приготовление клея становится возможным при использовании порошкообразных резиновых смесей и мешалок турбинного типа.

ВИДЫ КЛЕЕВ

При разработке состава клеев учитывают их назначение. Клеи, применяемые для нанесения покрытий на ткани, готовят на основе резиновых смесей, состав которых определяют, исходя из требований, предъявляемых к резиновому покрытию. Такие клеи содержат, как правило, большое количество малоактивных наполнителей (мел, тальк, технический углерод марок ТГ-10, ПМ-15 с невысокой удельной поверхностью); их готовят на осиове каучуков, обладающих высокой стойкостью к тепловому и светоозоиному старению (полиизобутилена, бутилкаучука, хлоропреновых, силоксановых и других каучуков). Для получения маслобензостойких покрытий применяют клеи на основе бутадиен-нитрильных каучуков и тиоколов, содержащих большое количество противостарителей.

Клеи, предназначенные для промазывания тканей с последующим дублированием тканевых слоев, готовят из натурального каучука; они не содержат в своем составе наполнителей, длительное время сохраняют клейкость и обеспечивают высокую прочность связи дублируемых материалов (без вулканизации).

Для производства тонкостенных резиновых изделий (например, хирургических перчаток) используют клеи на основе натурального каучука, содержащие небольшое количество малоактивных наполнителей и красителей. Они содержат обычно вулканизующие агенты и ускорители высокой активности. Изделия, получаемые из таких клеев высушиванием клеевой пленки на форме, после вулканизации в воздушной среде обладают высокими прочностными свойствами.

Конфекционные клеи, применяемые при сборке резиновых изделий из невулканизоваиных заготовок (например, клееных галош, рукавов и других), готовят из малонаполненных резиновых смесей на основе натурального каучука и полихлоропрена. Клеи из натурального каучука применяют при сборке изделий из неполярных ненасыщенных каучуков, а клеи из хлоропренового каучука — при сборке изделий из полярных каучуков (бутадиен-нитрильных и хлоропреновых).

Очень большим разнообразием составов отличаются клеи, применяемые для склеивания вулканизованных резин и для крепления резины к металлам, пластмассам и другим материалам. Такие клеи кроме каучука обычно содержат специальиые адгезиоиные и структурирующие добавки.

Клеи из натурального каучука. Натуральный каучук благодаря высоким адгезионным свойствам и высокой когезионной прочности находит широкое применение для изготовления разнообразных клеев. Основным растворителем для таких клеев является бензин. Очень широко для склеивания невулканизованных и вулканизованных резин и резинотканевых материалов на основе каучуков общего назначения применяют 6—12%-ный раствор пласти-

цированного натурального каучука. К недостаткам такого клеевого соединения относится его невысокая термостойкость (до 50 °С). Для повышения термостойкости клеевых соединений в клей на основе натурального каучука вводят 20%-ный раствор триизоцианаттрифенилметана (клей лейконат) в соотношении приблизительно 10 : 1. Триизоцианаттрифенилметан обеспечивает структурирование натурального каучука без нагревания и существенно повышает адгезионные свойства клеевой пленки.

Клеи из хлоропренового каучука. Хлоропреновые каучуки обладают высокой адгезионной способностью и достаточно большой когезионной прочностью, что обусловливает их широкое применение в клеях для склеивания невулканизованных и вулканизованных резин и резинотканевых материалов на основе полярных каучуков, а также для крепления резины к металлу.

Хлоропреновые каучуки после пластикации на вальцах хорошо растворяются в смеси бензина с этилацетатом, взятых в соотношении 1 : 1 или 1 : 2. Обычно клеи на основе хлоропреновых каучуков содержат в своем составе вулканизующие агенты (оксид цинка, оксид магния), а иногда и специальные добавки (эпоксидные или алкилфенолоформальдегидные смолы) для повышения адгезионных свойств и ускорения структурирования.

Существенной особенностью клеев из хлоропренового каучука является необходимость обеспечения полного удаления растворителя из клеевой пленки, только при выполнении этого условия клей обладает хорошей клеящей способностью. Если в склеиваемых резинах содержится большое количество пластификаторов, то прочность клеевого соединения уменьшается. Термостойкость и прочность связи клеевого соединения повышается при введении в клей из хлоропренового каучука перед его применением лейконата. Такие клеевые соединения обладают высокой маслобензостойкостью, но отличаются пониженной водостойкостью.

Клеи на осиове хлоропреновых каучуков благодаря высокой атмосферостойкости полихлоропрена используют для получения покрытий на резиновых и резинотканевых готовых изделиях для защиты их от светового и озонного старения. Недостатком клеев на основе хлоропреновых каучуков серного регулирования является их невысокая стабильность при хранении.

Клеи из бутадиен-нитрильного каучука. Растворителями для бутадиен-нитрильного каучука являются кетоны и сложные эфиры (чаще всего этилацетат в смеси с бензином). Клеями из бутадиен-нитрильного каучука склеивают резины на основе полярных каучуков; их также наносят на ткани с целью получения маслобензостойких покрытий. Такие клеи обладают малой клейкостью. Для повышения клейкости и прочности связи клеевого соединения в клей необходимо вводить специальные вещества, улучшающие адгезионные свойства клеевой пленки. Наилучшие результаты получаются при добавке к клею перед его использованием небольшого количества лейконата.

ПРОРЕЗИНИВАНИЕ ТКАНЕЙ КЛЕЯМИ

Промазка и обкладка тканей резиновой смесью на каландре связаны с определенными трудностями и не всегда могут быть применены. При промазке (фрикционировании) резиновая смесь иногда пристает к ткани недостаточно прочно, при обкладке же прочность связи ее с тканью очень слаба. Кроме того, при промазке резиновая смесь вдавливается в промежутки между отдельными нитями и часть ее может выступить на обратной стороне ткани, что во многих случаях недопустимо.

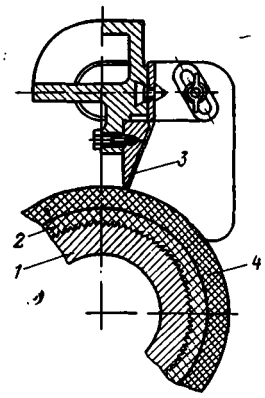


Рис. IV.98. Рабочий вал клеепромазочной машины:
1 — полый чугунный вал; *2* — эбонит; *3* — нож; *4* — мягкая резина.

На самых точных каландрах допускается наложение резиновой смеси на ткань толщиной не менее 0,10—0,15 мм. Поэтому, если нельзя прорезинивать ткани на каландре, применяют прорезинивание тканей на клеепромазочных машинах.

Основными деталями машины являются рабочий вал, нож и плита. Рабочий вал (рис. IV.98) изготовляют из чугуна и обкладывают двумя слоями резины — эбонита и мягкой резины или полуэбонита; поверхность резины для предохранения ее от действия растворителя покрывают шеллаком. Вал приводится во вращение от трансмиссии или от индивидуального электродвигателя.

Над валом помещают стальной нож в виде широкой пластины. Нож укреплен в подшипниках, которые могут перемещаться в вертикальном направлении. Зазор между валом и ножом можно регулировать винтами, расположенными у краев ножа.

Нож должен иметь очень ровный край; зазубрины, вмятины или выработка в средней части ножа могут явиться причиной неравномерности наносимого слоя.

Клей накладывают на ткань перед ножом; при прохождении ткани между валом и ножом последний задерживает бо́льшую часть клея, и на поверхности ткани остается лишь тонкий слой («штрих» — по заводской терминологии). Толщина пленки клея, наносимого за один проход, зависит от плотности ткани и зазора между ножом и тканью, а степень проникновения клея в ткань — от его вязкости.

При нанесении первых слоев жидкого клея для предотвращения проникновения его сквозь ткань (пробивания ткани) металлический нож заменяют деревянным.

При работе на клеепромазочной машине (рис. IV.99) ткань протягивается с помощью свободно вращающихся валиков над подогревательной плитой. При прохождении ткани над плитой растворитель испаряется. Подогревательные плиты обычно изго-

ливают из листовой стали из трех частей с полостями для пода пара; длина плиты 4—5 м, ширина 1,25—2 м. Давление пара в полостях плиты должно быть не выше 0,2 МПа.

ижение ткани по плите осуществляется с помощью ведущего барабана, установленного в противоположном рабочему валу ле плиты. Верхняя образующая барабана должна быть на 45— м выше уровня плиты. Для предотвращения провисания ткаобходимо, чтобы барабан вращался с частотой, превышаюастоту вращения рабочего вала. Диаметр барабана 350—

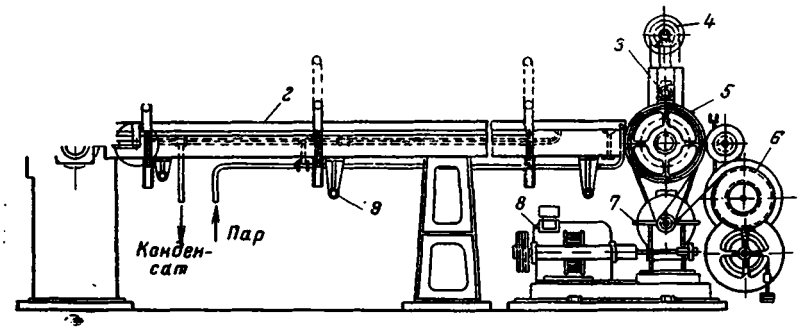


Рис. IV.99. Клеепромазочная машина:
1 — барабан; 2 — подогревательная плита; 3 — промазочный нож; 4 — механизм для регулиножа; 5 — рабочий вал; 6 — раскаточные и закаточные ролики; 7 — редуктор; - электродвигатель.

400 мм. Для того чтобы устранить проскальзывание ткани, проходящей по барабану, на него наклеивают плотную ткань с крупным рифлением.

Мощность привода клеепромазочной машины зависит от того, с каким допустимым натяжением следует перемещать ткань, чтобы она не провисала над подогревательной плитой.

Допускаемое натяжение S (Н/м) составляет 0,1 прочности ткани:

$$S = R/10$$

где R — предел прочности ткани в момент разрыва, Н/м ширины.

Требуемую мощность привода N (Вт) рассчитывают по формуле

$$N = SBV/k$$

где B — ширина ткани; м; V — скорость движения ткани, м/с; k — коэффициент полезного действия, определяемый суммой потерь в передачах, подшипниках и других деталях (равен 0,6—0,7).

Ткань при прорезинивании движется со скоростью 3—22 м/мин.

Предотвратить образование пор в слое резины возможно, если за один пропуск на ткань наносить минимальное количество ре-

зиновой смеси и обеспечить движение ткани с такой скоростью, чтобы за время ее прохождения над плитой происходило полное испарение растворителя. В противном случае при вулканизации резиновой смеси вследствие испарения растворителя в клеевой пленке образуются сквозные поры или мелкие пузыри, в результате ткань становится технически непригодной.

В зависимости от назначения прорезиненных тканей применяют различные методы лабораторных испытаний. Прорезиненные ткани для плащей и спецодежды испытывают на водонепроницаемость; ткани для надувных и спасательных лодок, а также для газоиесущих сооружений — на прочность при растяжении, газонепроницаемость и прочность склеивания слоев; ткани для спасательных жилетов — на прочность при растяжении и воздухонепроницаемость.

Кроме того, определяют массу 1 м^2 прорезиненной ткани и сопротивление ее старению в атмосферных условиях в течение длительного времени.

Так как каучуки и большинство применяемых растворителей являются диэлектриками, в результате трения между ножом и пленкой клея образуются заряды статического электричества. В зависимости от скорости прохождения ткани потенциал зарядов может достигать 7—15 кВ. Возникающие при разряде искры могут вызвать воспламенение паров растворителя, а иногда и взрыв. Для снятия зарядов статического электричества применяют разрядники.

Для предотвращения пожаров при прорезиниваиии тканей образующиеся заряды снимают путем постояиного их «рассеяиия» (обычно увлажнением воздуха). Для этого позади ножа устанавливают пароираспределительную трубку. Лучшие результаты получаются при снятии зарядов ионизацией воздуха или введением в клей антистатических присадок (олеата магния, стеарата хрома и др.).

На клеепромазочных машинах обрабатывают технические ткани, предназначенные для изготовления изделий широкого потребления и заменителей кожи.

Прорезиненные ткани вулканизуют, как правило, непрерывным способом.

УЛАВЛИВАНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

При работе на клеепромазочиых машинах происходит интенсивное выделение паров растворителей, при этом коицентрация их в производственных помещениях может превысить допустимую норму. Для создания нормальных условий труда устанавливают местные приточно-вытяжные вентиляции.

В резиновой промышленности для улавливания паров растворителей применяют специальные зоиты (капсюляторы) с последующей рекуперацией их в централизованных автоматических

установках. Смесь воздуха и паров растворителей (паровоздушная смесь) подают по специальному воздуховоду, снабженному фильтрами, огнепреградителями и предохранительными мембранами, к адсорберам, заполненным каким-либо адсорбеитом (например, активированным углем).

После насыщения адсорбента парами растворителей адсорбер переключают на десорбцию, которая производится при помощи водяного пара. Из адсорбера смесь паров растворителей и водяных паров (жидкую фазу) подают в конденсатор и далее в сепаратор, из которого растворитель отводится в отстойник, а вода — в канализацию.

В централизованной адсорбциоиной установке при правильной ее эксплуатации коэффициент улавливания и рекуперации растворителя может быть доведен до 90—95% (практически 70—75%). Содержание паров бензина в паровоздушной смеси, поступающей на адсорбцию, составляет 6—15 г/м^3.

Литература

Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Химия», 1975. 512 с.

Справочник резинщика. М., «Химия», 1971. 608 с.

Кардашов Д. А. Синтетические клеи. Изд. 3-е, перераб. и доп. М., «Химия», 1976. 503 с.

Клеи для крепления резин. Справочник. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1969. 82 с.

Машины и аппараты резинового производства. Под ред. Д. М. Барскова. М., «Химия», 1975. 600 с.

Бобков А. С., Журавлев В. С. Техника безопасности и противопожарная техника в шиной промышлениости. М., «Химия», 1967. 288 с.

Резина. Методы испытаний. М., Издательство стандартов, 1968. 331 с.

Глава 22

КРЕПЛЕНИЕ РЕЗИНЫ К МЕТАЛЛАМ, ТКАНЯМ И ДРУГИМ МАТЕРИАЛАМ

Большинство резиновых изделий представляет собой сложные конструкции, состоящие из резины и армирующих элементов (текстильных нитей, тканей, металлических деталей и др.). Основным условием надежной работы таких изделий является прочное крепление резины к армирующим материалам. Разнообразие природы армирующих матерналов и особенности их конструкции определяют большое разнообразие способов их крепления с резиной.

Прочность крепления разнородных тел обусловлена силами межмолекулярного или химического взаимодействия, возникающими между контактирующими поверхностями, т. е. адгезионными свойствами материалов. Для того чтобы адгезионное взаимодействие могло проявиться, необходим полный контакт прилегающих поверхностей, которого трудно добиться в случае соприкосновения твердых тел. Высокая прочиость крепления достигается в том случае, если хотя бы одна нз поверхностей контактирующих тел находится в пластическом состоянии и они прижаты друг к другу с достаточной силой. Для обеспечения прочной связи различных деталей друг с другом применяют адгезивы — различные клеящие вещества (клеи). Для получения высокой прочности крепления материалов необходима высокая адгезия клеевой пленки к их поверхности, а также высокая прочность самой клеевой пленки (пленки адгезива). Образование адгезионной связн между клеевой пленкой и склеиваемыми материалами объясняется действием молекулярных сил (адсорбционным взаимодействием). Молекулярное взаимодействие определяется химической природой склеиваемых поверхностей. Прочные соединения образуются, как правило, между поверхностями, близкими по полярности. Адгезнонная прочность увеличивается при химическом взаимодействии склеиваемых материалов. На границе контакта двух полимеров, находящихся в вязкотекучем или высокоэластическом состояиии, возможно протекание диффузионных процессов, приводящих к более полному контакту склеиваемых материалов и увеличеиию межмолекулярного взаимодействия между ними. Высокая прочность связи может наблюдаться в результате

затекания клея в поры и трещины склеиваемого материала с последующим отверждением в нем.

Независимо от способа крепления деталей адгезия во всех случаях зависит в основном от природы склеиваемых материалов и характера адгезионной связи. Прочность крепления материалов определяют по предельной нагрузке, при достижении которой происходит одновременный отрыв одной склеиваемой поверхности от другой по всей площади контакта или постепенное расслоение соединения. Резины крепят к материалам различными способами: или невулканизованную (сырую) резиновую смесь соединяют с другими материалами в процессе вулканизации (горячее крепление), или вулканизованную резину крепят клеями к поверхности другого материала (холодное крепление). Прочность крепления в значительной степени зависит от подготовки поверхности склеиваемых материалов.

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ, РЕЗИНЫ И ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ

Перед креплением резины к металлу поверхность металла подвергают механической обработке песком, металлической дробью. При этом поверхность его очищается от загрязнения, а также становится шероховатой, что значительно увеличивает площадь соприкосновения металла с резиной. Металлы после механической обработки поверхности (а иногда и до обработки) очищают от смазок и жиров — обезжиривают, т. е. поверхности металла промывают растворителем или обрабатывают насыщенным водяным паром в котле.

Широкое применение нашли химические способы обработки поверхности металлов травлением их в растворах кислот или щелочей с последующей промывкой водой. На очищенную высушенную поверхность металла наносят жидкий клей, при помощи которого производится крепление.

При креплении резины к стеклу поверхность стекла обрабатывают хромовой смесью, а при креплении к дереву и деталям из пластических масс — наждачной бумагой или металлическими щетками. Резиновые смеси для крепления должны быть свежеприготовленными, а поверхность их «освежена» растворителем, т. е. протерта тканью, смоченной в бензине или этилацетате. Очень важно, чтобы резиновые смеси не обладали анизотропными свойствами, так как при вулканизации в таких смесях вследствие неравномерной усадки возникают зоны напряжения между металлом и резиной, обусловливающие при динамической работе изделия быстрое его разрушение.

При креплении вулканизованной резины к металлу клеями поверхность резины шерохуют металлическими щетками и протирают тканью, смоченной в бензине, для удаления талька, свободной серы и других загрязнений.

КРЕПЛЕНИЕ РЕЗИНЫ К МЕТАЛЛАМ

При изготовлении резинометаллических изделий — массивных шин с металлическим бандажом, металлических валов, обложенных резиной, для машин, применяемых в бумажной, полиграфической и текстильной промышленности, и других деталей для машиностроения, автомобильной и авиационной промышленности — необходимо обеспечить прочное крепление резины к металлу.

В современных конструкциях машин, особенно в автомобилях, самолетах и химических аппаратах, применяют различные металлы и сплавы, главным образом предопределяющие характер и прочность крепления. Если между металлом и резиной возникает химическое взаимодействие, прочность крепления высокая и не ухудшается с повышением температуры даже до 100 °С. Если прочность крепления определяется только силами межмолекулярного взаимодействия, то прочность связи между резиной и металлом с повышением температуры значительно уменьшается. Резины крепят в основном к черным металлам; к нержавеющей, жаропрочной и кислотоупорной сталям, а также к некоторым цветным металлам и их сплавам (титану, магнию, меди, бронзе, латуни, дюралюминию и др.).

Горячее крепление. Невулканизованная резиновая смесь в начале вулканизации находится в вязкотекучем состоянии, что позволяет обеспечить ее хороший контакт с металлом, причем горячее крепление может проводиться без применения специальных адгезивов. Однако наиболее высокая прочность связи наблюдается при креплении резин к латунированной поверхности металлов.

Крепление с применением латунирования. Крепление резины к металлу латунированием находит применение главным образом в производстве резинометаллических деталей сравнительно небольших размеров. Прочность крепления резины к металлу по этому способу в значительной степени зависит от состава латуни и резиновой смеси.

Лучшие результаты получаются при электрохимическом осаждении латуни, содержащей 60—80% меди и 40—20% цинка; содержание свинца в латуни не должно превышать 0,5%, олова 0,1%. На металлические поверхности можно наносить слой латуни толщиной 0,00125—0,01 мм. Структура и толщина слоя латуни зависят от состава электролита, концентрации в нем компонентов, температуры, плотности тока и продолжительности электрохимического осаждения. При образовании слоя с рыхлой (бархатистой) структурой обеспечивается более высокая прочность связи. В качестве электролитов используют цианистые соли меди и цинка, а также пирофосфаты. Последние более предпочтительны вследствие меньшей токсичности. Можно применять и другие соли.

Резина хорошо крепится только к латуни, свободной от окислов или каких-либо поверхностных загрязнений.

Для предотвращения окисления на поверхность металла после латунирования, промывки и сушки рекомендуется наносить слой клея того же состава, что и резиновая смесь, крепление которой будет проводиться. Растворитель, применяемый для клея, должен полностью улетучиваться из клеевой пленки. Однако скорость испарения растворителя должна быть такой, чтобы на поверхности пленки не происходило конденсации влаги. Резиновую смесь рекомендуется накладывать на поверхность клеевой пленки сразу после ее высыхания.

Наибольшая прочность крепления резины к латуиированной поверхности металла достигается при вулканизации в прессах под давлением не менее 2,0—3,0 МПа.

Она возрастает вплоть до достижения оптимума вулканизации и в дальнейшем изменяется незначительно.

Прочность крепления резины к металлу также зависит от состава резиновой смеси (она не должна содержать пластификаторов, мигрнрующих на поверхность) и динамики процесса вулканизации. Если резиновая смесь долгое время находится в вязкотекучем состоянии, то в начальный период вулканизацин достигается максимальная прочность крепления, что необходимо учитывать при выборе типа ускорителя и содержания серы в смеси. Наилучшие результаты при креплении резин к металлу с применением латунирования получаются при наличии в резиновой смеси до 1—4 масс. ч. серы. При содержании в смесях ультраускорителей (тиурамдисульфидов) прочность крепления с металлом для резин на основе каучуков с высокой непредельностью (за исключением бутилкаучука) снижается.

Высокая прочность креплеиия резины к латуни объясняется образованием в процессе вулканизации на границе контакта каучук — металл прочиых химических связей. В начале вулканизации при соприкосновении резины с латунью образуется Cu_2S. В дальнейшем возможны следующие реакции: непосредственное присоединение Cu_2S к каучуку по месту двойных связей; взанмодействие Cu_2S с серой, уже прнсоединенной к каучуку, и со свободной серой с образованием CuS—.

Присутствие цинка способствует уменьшению сульфидности образующихся связей н обеспечивает высокую прочность крепления между пленкой латуни и металлом.

Латунирование широко применяют в производстве формовых резинометаллических изделнй для создания прочной связи металлической арматуры с резиной. Высокая прочность связи характерна для резинометаллических изделий, получаемых литьем под давлением, так как в этом случае металл соприкасается с резиновой смесью, на поверхности которой отсутствует пленка компонентов, выцветающих при хранении вследствие малой их растворимости в каучуке. Довольно часто латунированию подвергают металлическую проволоку, предназначенную для изготовления металлических корда и тросов, используемых в производстве

автопокрышек, транспортерных лент, рукавов и других изделий.

Иногда вместо латунирования проводят оцинковывание поверхности черных металлов, которое также обеспечивает высокую прочность связи при горячем креплении резины к металлу.

Крепление через слой эбонита. Этот способ крепления находит применение при изготовлении массивных шин, валов, при гуммировании химической аппаратуры и других изделий. В случае крепления резины на больших поверхностях, например при обрезиинивании валов, для увеличения площади сцепления резины с металлом на металлической поверхности валов делают выемки в форме «ласточкина хвоста».

Крепленне резин к металлу через слой эбонита проводят следующим образом. Поверхность металла, подвергнутую пескоструйной обработке, промывают бензином и сушат. Потом на нее сначала наносят три слоя раствора эбонитовой смеси в бензине (эбонитового клея) различной концентрации, содержащего 20—25% оксида железа (редоксайда), и сушат, а затем слой эбонитовой резиновой смеси с высоким содержанием серы. На слой эбонитовой резиновой смеси иногда накладывают промежуточный слой резиновой смеси, содержащей небольшое количество серы, для задерживания мигрирующей из эбонитовой резиновой смеси серы, а следовательно, и предотвращения перевулканизации обкладочного слоя резиновой смеси. Поверх слоя эбонитовой смеси (или промежуточного слоя резиновой смеси) накладывают основной слой резиновой смеси и вулканизуют под давлением.

Через слой эбонита резину можно крепить к стали, чугуну, алюминию и дюралюминию. Этот способ крепления резины имеет существенные недостатки, обусловленные специфическими свойствами эбонита. Так, при повышении температуры, начиная с 60 °С, эбоннт размягчается, что снижает прочность крепления в несколько раз. Коэффициент расширения эбонита в 3—5 раз больше коэффициента расширения металла, поэтому при резких изменениях температуры эбонит нередко отслаивается от металла, а при пониженных температурах растрескивается. При больших давлениях на вулканизуемое изделие эбонит размягчается, в результате чего он легко смещается, а иногда и выдавливается.

Если массив мягкой резины невелик, то эбонит вследствие своей хрупкости может разрушиться при эксплуатации изделия в условиях динамических нагрузок большой частоты.

Изделия, при изготовлении которых применяют крепление разнородных слоев материала через эбонит, вулканизуют в формах, в котлах под давлением в среде насыщенного пара (обрезиненные валы) или горячей воды (гуммирование химической аппаратуры).

Высокая прочность крепления через эбонит обусловлена межмолекулярным взаимодействием полярных серусодержащих групп эбонита с поверхностью металла, малой деформируемостью эбо-

нитового слоя и высокой прочностью связи между эбонитом и основной резиной в результате совместной вулканизации.

Крепление клеями из термопрена. Термопрен получают нагреванием натурального каучука с серной кислотой, хлорсульфоновой кислотой или с органическими сульфокислотами. В технике удобнее всего пользоваться органическими сульфокислотами, из которых особенно широкое применение получилн *п*-фенолсульфокислота и сульфокислоты нафталинового ряда.

При изготовлении термопрена выполняют следующие операции. Натуральный каучук (емокед-шитс или светлый креп) сначала пластицируют, а затем в полученный пластикат вводят 7,5 масс. ч. *п*-фенолсульфокислоты на 100 масс. ч. каучука. Для облегчения смешения расплавленную кислоту предварительно смешивают с коллоидной кремнекислотой. Для улучшения адгезионных свойств термопрена в каучук добавляют до 30% сосновой смолы. Полученную смесь нагревают 4—8 ч при 130—140 °С. Реакция образования термопрена экзотермична, поэтому при проведении процесса необходимо строгое регулирование температурного режима. Изменяя содержание сульфокислоты, можно менять скорость реакции и качество получаемого термопрена — от твердого легкого продукта до полуэластичного.

Термопрен является циклизованным полимером, содержащим полярные группы, плотность его близка к единице. Молекулярная масса термопрена меньше молекулярной массы исходного каучука, что свидетельствует о некоторой деструкции каучука при получении термопрена. Термопрен легко растворяется в бензоле, несколько хуже в бензине, образуя значительно менее вязкие растворы, чем каучук. Температура размягчения термопрена около 60 °С; при нагревании выше 60 °С термопрен становится пластичным, и прочность связи его с металлом уменьшается.

Для приготовления клеев на основе термопрена применяют бензин; концеитрация термопрена в бензине составляет 8—10%. При нанесенни термопренового клея поверхность металла должна быть совершенно сухой и чистой; для этого металл подвергают механической илн химической обработке.

Для предотвращения мигрирования серы из слоя резины в слой термопренового клея на последний наносят слой резинового клея на основе НК (без серы). Необходимо отметить, что при проникании серы в термопрен прочность крепления резины к металлу уменьшается.

Термопрен во время вулканизации размягчается, поэтому вулканизованные изделия после окончания вулканизации охлаждают под давленнем. Вулканизацию следует проводить только при небольших удельных давлениях, так как размягченный слой термопрена может выдавливаться.

Через слой термопрена можно крепить вулканизованиую резину к металлу и дереву. Прочность связи обусловлена межмолекулярным взаимодействием между полярными группами термо-

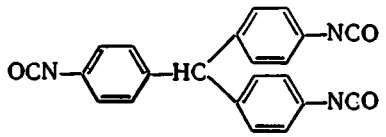
прена и металлом и невысока. Поэтому крепление резины к металлам с помощью термопреновых клеев имеет ограниченное применение.

Крепление специальными клеями. Для крепления резины к металлу методом латунирования необходимо применять спецнальную установку для нанесения на металл слоя латуни. При креплении через промежуточный слой термопрена или эбонита соединение обладает недостаточной термической стойкостью. Поэтому нанболее широкое распространение получили методы крепления резины к металлу с помощью специальных клеев.

Крепление резины к металлам специальными клеями проще, чем крепление с применением латунирования; при этом на очищенную поверхность металла нужно нанести всего один или два слоя клея.

Крепление каучуков к металлам (стали, алюминию, дюралюминию, цинку и др.) можно производить с помощью клеев на основе хлорированных и гидрохлорированных каучуков, а также изоцианатов, растворов каучуков с добавками различных термореактивных смол и других веществ. В некоторых случаях используются двухслойные клеевые составы, один из которых обеспечивает высокую прочность связи на границе клей — металл, а другой клей — резина.

Крепление клеями на основе изоцианатов. Широкое применение для горячего крепления резины к металлу находят клеи на основе трис(*п*-фенилизоцианат)метана



трис(*п*-фенилизоцианат)метан

представляющие собой 20%-ный раствор основного вещества в метиленхлориде или дихлорэтане (клей лейконат).

Прочность крепления на отрыв мягких резин к металлу при помощи изоцианатных растворов составляет не менее 4,0 МПа, а для более твердых резин достигает 10,0 МПа.

Особенно ценным свойством крепления являются высокне стойкость клеевого соединения к действию масел, жидкого топлива и растворителей и термо- и морозостойкость. При креплении этими клеями полученные изделия хорошо переносят ударные нагрузки и вибрации.

С помощью клеев из тринзоцианатов хорошо крепятся к металлам резины на основе натурального, бутадиенового, бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучуков. При увеличении содержания серы в смесях повышается прочность крепления. Не рекомендуется при составлении рецептур резиновых смесей применять ускорители и противостарители основного характера, а также

пластификаторы, содержащие карбоксильные, гидроксильные и аминогруппы.

Клей лейконат представляет собой маловязкую подвижную жидкость от красновато-коричневого до фиолетового цвета, основное вещество которого способно к самопроизвольной полимеризации на свету. Клей наносят на поверхность металла маканием, кистью или распылением, причем поверхность металла должна быть тщательно обезжирена и подвергнута абразивной обработке. Сушка клеевой пленки должна проводиться в сухом воздухе в течение 5—10 мин при 40—50 °С. Арматура, покрытая клеем, может храниться в защищенном от влаги помещении не более 6 ч. Оптимальная толщина клеевой пленки 3—5 мкм.

Прочность крепления на границе клей — металл обусловлена химическим взаимодействием изоцианатных групп с окисными и гидроокисными группами на поверхности металла, а также зависит от образования прочных межмолекулярных и комплексных связей клеевой пленки с металлом. Прочность связи с резиной определяется взаимодействием изоцианатных групп с молекулами каучука, а также диффузией изоцианата в слой каучука с дальнейшей полимеризацией в нем. Прочность связи металла с резиной на основе бутилкаучука невысокая. Изоцианаты чувствительны к влаге, поэтому все работы с клеем должны проводиться в помещении с температурой воздуха 18—25 °С и влажностью не более 65%.

Крепление изоцианатами может применяться при формовой вулканизации, а также при вулканизации в котле при защите клеевой пленки от действия пара.

Клеем лейконат можно соединять с металлом вулканизованные резины; клеевое соединение должно быть прогрето при 100 °С в течение 40—70 мин.

При введении клея лейконат в растворы каучуков (натурального, хлоропренового, бутадиен-нитрильного и др.) образуются клеевые составы, обеспечивающие надежное соединение вулканизованных резин на основе этих каучуков при холодном отверждении клеев.

Существенным недостатком клея лейконат является его чувствительность к влаге, а также высокая токсичность.

Крепление клеями из хлорированных каучуков. Для получения клеев, обладающих высокой термопрочностью, применяют различные хлорированные каучуки: натуральный, изопреновый, бутадиен-стирольный, хлоропреновый, бутадиен-нитрильный. Наибольшей термопрочностью обладают клеи из каучуков, имеющих максимальную степень хлорирования. Так, хлорированные натуральный и изопреновый каучуки содержат 65% хлора, бутадиен-стирольный — 53%, хлоропреновый — 63—65%. В качестве растворителей для хлорированных каучуков применяют дихлорэтан и ароматические углеводороды (бензол, ксилол), а также смесь растворителей бензин — этилацетат.

Клеи на основе хлорированных каучуков используют при горячем креплении резины к металлу. Такие клеи выпускают концентрацией 15—25%. Для повышения эластичности клеевых пленок в клей вводят пластификаторы (дибутилфталат 5—6% из расчета на хлорированный каучук). При использовании этих клеев обеспечивается высокая прочность крепления для резин на основе полярных каучуков (4,0—6,0 МПа на отрыв при 20 °С) и меньшая — для резин на основе неполярных каучуков. С повышением температуры прочность крепления уменьшается: при 130—140 °С она составляет около 20—30% прочности клеевого соединения при 20 °С.

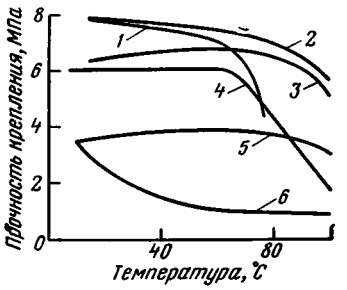


Рис. IV.100. Зависимость прочности крепления резины к металлам при креплении различными способами от температуры:

1 — клеями на основе хлорированного каучука; *2* — клеем лейконат; *3* — с применением латунирования; *4* — через слой эбонита; *5* — латексно-альбумновым клеем; *6* — через слой термопрена.

На рис. IV.100 показана зависимость прочности связи резины со сталью при креплении различными методами.

Существенное влияние на прочность крепления оказывает толщина наносимой клеевой пленки, которая не должна превышать 6—10 мкм, а также состав резиновой смеси. Наиболее высокая прочность связи характерна для вулканизатов с твердостью не ниже 60 (по ТМ-2). Наибольшее применение находит хлорнаирит. Для повышения прочности крепления резин из неполярных каучуков к металлу клеи на основе хлорированных каучуков совмещают с сополимерами бутадиена с винилметилпиридином (СКМВП-10). Прочность клеевого соединения на границе клей—металл определяется взаимодействием полярных групп полимера с поверхностью металла, а на границе клей — резина — их совулканизацией. Прочность связи при креплении резин к металлу клеями на основе хлорированных каучуков можно повысить, добавляя в них перед употреблением небольшое количество клея лейконат.

На основе композиций хлорсодержащих полимеров известны клеи, широко применяемые за рубежом для горячего крепления резины к металлам. Эти клеи выпускают под различными названиями: «хемосил», «хемлок», «тай-плай» и др.

Крепление клеем ФЭН-1. Клей ФЭН-1 применяют для крепления резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков и фторкаучуков к металлам. Он представляет собой 10—11%-ный раствор каучука СКН-40 и фурфуролрезорциновой смолы ФР-1 в формальгликоле $CH_2(-O-CH_2-O-)CH_2$, представляющем собой жидкость с плотностью 1035—1050 кг/м³ и температурой кипения 65 °С. Наи-

большая прочность связи достигается при креплении резины к металлу, поверхность которого после обезжиривания обработана в водных растворах, содержащих фосфат цинка, азотнокислый и фтористый натрий. Тонкая пленка фосфатов, образующаяся на поверхности металла после фосфатирования, защищает его от коррозии, что увеличивает прочность связи металла с клеевым соединением.

Клей ФЭН-1 широко применяют в производстве формовых резинометаллических изделий. Его также используют для крепления резины к фторопласту. Клеевое соединение обладает высокой бензо- и маслостойкостью, температуростойкостью от —50 до +170 °С, влагостойкостью и стойкостью к тепловому старению.

Методы оценки прочности крепления резины к металлу. Прочность связи резины с металлом определяют методами отрыва при растяжении цилиндрического образца резины, основания которого прикреплены к металлическим дискам; отслаивания резиновой полоски от металлической поверхности; сдвига относительно друг друга двух металлических пластинок, между которыми находится образец резины. Испытания проводят при комнатной и повышенной температурах.

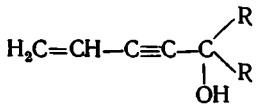
Прочность крепления оценивают по удельной нагрузке, при которой происходит разрушение модельных образцов, и характеру разрушения (по массиву резины *Р*, по границе адгезив — резина *А*, клей — металл *М*, по клеевой пленке *К*, смешанного характера *С*). По характеру разрушения судят о наименее прочной части адгезионного соединения.

Крепление резин на основе силоксановых каучуков. Для крепления к металлу резин на основе силоксановых каучуков (СКТ, СКТВ, СКТЭ и др.) применяют клеи, содержащие в качестве основного компонента силоксановый полимер с полярнымн группами у атомов кремния (винилфенилсилоксановую смолу с этоксиметакриловыми группами), обеспечивающими высокую прочность связи на границе клей — металл. Пленка клея вулканизуется с резиновой смесью на основе силоксанового каучука перекисями. Клеевое соединение обладает термической стойкостью при температурах до 300 °С.

Холодное крепление. Крепление вулканизованной резины холодным способом (при 25—30 °С) является практически не менее важным, чем горячее крепление, так как многие материалы не выдерживают длительного нагревания при высоких температурах (стекло, бетон, кожа, дерево); кроме того, холодное крепление широко применяют при изготовлении крупногабаритных изделий (гидравлических затворов гидростанций, химической аппаратуры и других).

Клеи для холодного крепления резины к другим материалам обычно содержат в своем составе, кроме эластомера, компоненты, способствующие его структурированию при температуре 18—23 °С, причем они могут вводиться в клей перед его использованием.

Известен способ крепления различных материалов полимерами непредельных карбинолов типа



Для улучшения эластических свойств клеевых пленок в полимеры добавляют 20—30% полихлоропрена.

Затвердевание пленок клея на основе непредельных карбинолов в присутствии перекисей (органических и неорганических) происходит в течение суток при 20—25 °С; прочность крепления 10,0—15,0 МПа; крепление обладает термической прочностью при температурах до 70 °С.

Наиболее широкое применение для крепления вулканизованных резин к металлу, а также друг к другу находят клен на основе хлоропренового каучука. Благодаря высокой скорости кристаллизации хлоропренового каучука клеи на его основе обеспечивают в начальный период крепления достаточно высокую прочность клеевой пленки. Вследствие наличия активного хлора в звеньях цепи, присоединенных в положение 1,2, появляется возможность проводить структурирование клеевой пленки с помощью некоторых соединений при температуре 18—23 °С. Наиболее часто для холодного крепления применяют клеи на основе хлоропренового каучука типа клея 88. Эти клеи готовят на основе полихлоропрена и *п*-алкилфенолоформальдегидных смол, взятых в соотношении 1 : 1; в них вводят наполнители, вулканизующие вещества— оксид магния и оксид цинка.

В качестве растворителя используют этилацетат с бензином (в соотношении 2 : 1). Перед склеиванием поверхности резины и металла обезжиривают и зашероховывают. Клей тонким слоем наносят на поверхность металла, а затем через 5—10 мин — одновременно на поверхность металла и резины. После подсушки клеевых пленок в течение 1—3 мин материалы склеивают, тщательно прикатывая их роликом.

Ниже приведена прочность крепления резины к металлу клеями 88 и 88Н при 20 °С:

	Через 24 ч	Через 48 ч
Прочность на отрыв, МПа, не менее	1,10	1,30
Прочность на отслаивание, Н/м, не менее	0,20	0,25

Прочность крепления при 70 °С уменьшается на 20—30%. Для повышения термической стойкости клеевого соединения в клей 88 вводят соединения, содержащие аминные группы. Вулканизованные резины и некоторые другие материалы склеивают между собой различными самовулканизующимися клеями, кото-

рые изготовляют из натурального каучука, а также из синтетических каучуков (СКИ-3, полихлоропрена, СКН-26, СКМВП-15 в смеси с полихлоропреном). В состав этих клеев могут входить некоторые термореактивные смолы — эпоксидные, резорцинформальдегидные и др.

Резиновые смеси для самовулканизующихся клеев из натурального каучука содержат ультраускорители и некоторые органические активаторы ускорителей. Для предотвращения преждевременной вулканизации (желатинизация клея) обычно готовят два раствора клея, один из которых содержит ультраускоритель, а другой — вулканизующие вещества и активаторы. Перед применением оба раствора смешивают и полученную смесь наносят на склеиваемые поверхности.

В качестве ускорителей наиболее часто применяют дитиокарбаматы диэтиламина, дибутиламина и их смеси, а активаторов — триэтаноламин.

Ниже приведен примерный состав клеевой композиции (масс. ч.):

	Клей 4—5%-ной концентрации	Паста 25%-ной концентрации (или пленка)
Смокед-шитс	100	100
Сера	6—17	—
Ультраускоритель	—	2—8
Активный наполнитель	—	40—45
Эпоксидная смола	35—40	—
Фенолформальдегидная смола	5	5
Отвердитель	—	2—4
Неозон Д	1—2	1—2

КРЕПЛЕНИЕ РЕЗИНЫ К ТКАНЯМ И НИТЯМ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ИСКУССТВЕННЫХ ВОЛОКОН

При обрезинивании ткани на каландре или при прорезинивании ее клеями на клеепромазочной машине прочность крепления обусловлена в основном механическим сцеплением резины с волокном. Лучшее крепление характерно для тканей на основе природных хлопковых волокон с развитой поверхностью. Однако прочность крепления резин к текстильным материалам на основе синтетических (полиамидных, полиэфирных) и искусственных (вискозных, стеклянных) волокон только за счет механического сцепления недостаточна.

Для повышения прочности связи между резиной и текстильными материалами, обладающими пониженной адгезией к резиновым смесям, волокна, особенно на основе искусственных и синтетических материалов, пропитывают латексными дисперсиями, что позволяет получить более монолитные изделия (покрышки, рем-

ни, рукава) с повышенной динамической прочностью. Прочность крепления резины с тканью, пропитанной латексными смесями, в большой степени зависит от их состава. Через пленку адгезива крепятся между собой разнородные по химическому составу и механическим свойствам материалы (резиновая смесь и текстильное волокно). Поэтому при разработке рецептуры пропиточного состава стремятся получить пленку адгезива, напряжение при заданном удлинении которой было бы больше, чем для резины, и меньше, чем для текстиля.

Для обеспечения прочности связи адгезив — волокно необходимо в латексную смесь вводить полярные вещества (резорцинформальдегидные смолы, технический углерод) и в качестве основы пропиточных составов использовать латексы, содержащие в полимере химически активные функциональные группы (карбоксильные, пиридиновые, эпоксидные, метакриламидные). Однако их в полимере латекса не должно быть много, чтобы не уменьшилась прочность связи на границе адгезив — резина. Содержание компонентов в латексной смеси зависит от типа пропитываемого волокна.

В качестве основы пропитывающих составов наиболее широкое применение находят дивинил-метилвинилпиридиновый (ДМВП-10х) и дивиниловый карбоксилсодержащий (СКД-1) латексы. Ниже приведен состав латексной смеси для пропитки шинного корда:

	Содержание сухого вещества, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука
СКД-1 (20%-ная латексная дисперсия) . .	30
ДМВП-10х (23%-ная латексная дисперсия)	70
Резорцинформальдегидная смола (2,8%-ный щелочной раствор)	10—20
Технический углерод (20%-ная дисперсия)	30—40

При пропитке используют латексные смеси общей концентрацией 10—12%.

Пропитываемую ткань или корд пропускают через ванну с латексной смесью, а затем — через валки для отжатия избытка латексной смеси, после чего сушат. При пропитке сопротивление выдергиванию отдельных нитей корда, характеризующее адгезию резины к ткани, возрастает в несколько раз.

Привес корда при пропитке латексными смесями или дисперсиями каучука составляет 5—6% от массы ткани. Содержание влаги после просушки не должно превышать 2%. Для нитей и тканей на основе стеклянного волокна привес должен быть значительно большим (12—25%).

Для тканей и нитей на основе полиэфирных волокон применение обычных пропиточных составов недостаточно эффективно.

Наилучшие результаты достигаются при пропитке тканей растворами, содержащими изоцианаты. Изоцианаты содержат активные группы, которые могут химически реагировать с водородом метиленовых групп в волокне. Однако при пропитке или промазке тканей и корда такими резиновыми клеями возникают некоторые технические трудности. Так, изоцианаты растворяются только в полярных, в основном в токсичных, растворителях: ксилоле, толуоле, дихлорэтане и др.

Для промазки текстильных материалов применяют клеи 25—30%-ной концентрации (лучше из натурального каучука); в клей вводят 15 масс. ч. триизоцианата трифенилметана (его предварительно растворяют в дихлорэтане).

Растворы каучука с изоцианатами могут храниться не более 1 ч, затем происходит их желатинизация, вследствие чего ухудшается адгезия резины к тканям. Промазанные ткани разрешается хранить не более двух суток. Для улучшения прочности связи с тканью на основе полиэфирных волокон их сначала обрабатывают раствором изоцианата в дихлорэтане, а затем латексно-резорцинформальдегидными составами.

Для устранения из производства токсичных растворителей можно использовать блокированные изоцианаты, получающиеся в результате взаимодействия изоцианатов с соединениями, содержащими активный водород, например фенолами. Блокированные изоцианаты могут совмещаться с водой.

Химическая активность изоцианатов восстанавливается при «деблокировании», которое может быть осуществлено при температурах 150—190 °С. При использовании блокированных изоцианатов ткань пропитывают водной дисперсией блокированного изоцианата в комбинации с латексно-резорцинформальдегидным составом.

Для повышения прочности связи резины с текстильными материалами, а также с металлами резиновые смеси модифицируют. Для этого в них вводят смесь резорцина с гексаметилентетрамином (уротропином) или в виде отдельных компонентов, или в виде различных молекулярных комплексов (резотропина, РУ-1 и др.) в количестве 1—6 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. Прочность связи в случае применения модифицирующих добавок можно увеличить, если в резиновую смесь ввести 5—20 масс. ч. коллоидной кремнекислоты (БС-50, БС-150, аэросил-175). Адгезия резины к ткани увеличивается при введении в резиновые смеси каучуков с активными функциональными группами (например, бутадиен-метакриламидных), а также нитрозосоединений. При введении в такие резиновые смеси модифицирующих добавок появляется возможность обеспечить достаточную прочность связи ткани с резиной даже без предварительной пропитки ткани латексно-резорцинформальдегидными составами. Однако необходимо отметить, что изделия, полученные в этом случае, нельзя эксплуатировать в условиях динамических нагрузок.

Литература

Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969. 320 с.

Кардашов Д. А. Синтетические клеи. Изд. 3-е, перераб. и доп. М., «Хнмия», 1976. 503 с.

Жеребков С. К. Крепление резины к металлам. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Химия», 1966. 347 с.

Воюцкий С. С. Физнко-химические основы пропитывания и нмпрегнирования волокнистых систем водными дисперсиями полимеров. Л., «Химия», 1969. 336 с.

Технология обработки корда из химических волокон в резиновой промышлениости. Под ред. Р. В. Узиной. М., «Химия», 1973. 208 с.

Клеи для креплення резин. Справочнпк. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1969. 82 с.

Глава 23

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЛАТЕКСА

Производство изделий из латекса представляет собой самостоятельную область резиновой промышленности. Из латексов получают тонкостенные изделия сложной конфигурации (перчатки, радиозондовые оболочки и др.), резиновые нити круглого сечения, высокопористую губчатую резину, медицинские и другие изделия. Каучуковые латексы широко применяют в качестве связующих или модифицирующих добавок в производстве искусственной кожи, бумаги, полимербетонов, нетканых материалов и др.

Наиболее широкое применение получили синтетические латексы, так как они по сравнению с натуральными являются более доступными. Синтетические латексы представляют собой продукты эмульсионной полимеризации различных мономеров. Большой интерес представляют искусственные латексы — водные дисперсии эластомеров, получаемых растворной полимеризацией — полиизопрена, бутилкаучука, этиленпропиленового и других каучуков. Такие дисперсии получают эмульгированием в водной среде в присутствии поверхностно-активных веществ растворов полимеров с последующей отгонкой растворителя.

СВОЙСТВА ЛАТЕКСОВ

Латексы представляют собой коллоидные водные дисперсии полимеров, частицы которых имеют глобулярную, т. е. сферическую, форму. Агрегативная устойчивость латексов как коллоидных систем обусловлена образованием на поверхности частиц полимеров защитного слоя, состоящего из природных белков (в натуральном латексе) или из поверхностно-активных веществ (в синтетических латексах). Относительная стабильность латексов — систем с высокоразвитой межфазной поверхностью — достигается за счет образования энергетического барьера, препятствующего сближению частиц.

При использовании для стабилизации синтетических латексов ионогенных поверхностно-активных веществ (эмульгаторов) стабильность латекса определяется электрическим зарядом, возникающим вследствие адсорбции на поверхности частиц органических ионов поверхностно-активного вещества с образованием

двойного электрического слоя. Поверхность глобул в этом случае, как правило, не полностью покрыта адсорбционным слоем. Важной характеристикой таких латексов является степень насыщения поверхности частиц эмульгатором, которая может быть определена различными способами и выражается в процентах.

Стабильность синтетических латексов, эмульгированных неионогенными поверхностно-активными веществами, определяется структурно-механическим барьером, образованным гидратированным слоем эмульгатора на поверхности глобул. Толщина такого слоя составляет 2—15 нм в зависимости от типа эмульгатора.

Выбор способа получения изделий из латекса зависит от состава и коллоидно-химических свойств (размера глобул, знака и величины электрического заряда, концентрации полимера, вязкости латекса, поверхностного натяжения).

Размер частиц (глобул). От размера частиц зависит стабильность и особенно вязкость латексов.

Размер частиц в значительной степени зависит от природы латекса. Так, диаметр частиц натурального латекса составляет 0,1—6 мкм, причем в количественном отношении преобладают более мелкие частицы, хотя основную долю сухого вещества составляют частицы крупного размера. В синтетических латексах размер частиц значительно меньше (0,02—0,2 мкм). Чем меньше размер частиц, тем больше их удельная поверхность и тем больше требуется эмульгатора для обеспечения его агрегативной устойчивости.

Размеры частиц как синтетического, так и натурального латексов значительно меньше диаметров капилляров наиболее плотных тканей, поэтому существенной разницы в их пропитывающих свойствах не наблюдается.

Знак и величина электрического заряда глобул латекса. Эти показатели зависят от природы эмульгатора, его содержания в латексе, pH среды и некоторых других факторов. При синтезе латексов с помощью анионоактивных эмульгаторов (например, растворимых в воде солей жирных кислот) глобулы заряжаются отрицательно, величина заряда колеблется в широких пределах: от —40 до —100 мВ. При синтезе латексов в присутствии неионогенных эмульгаторов заряд или отсутствует, или незначителен. Глобулы натурального латекса заряжены отрицательно (заряд составляет 40—90 мВ).

Вязкость латексов. Одним из важнейших показателей, определяющих поведение латексов в процессе получения и переработки, является вязкость. Вязкость зависит от концентрации латекса, размера его частиц и их полидисперсности, природы и содержания эмульгатора и других факторов. С уменьшением размера частиц вязкость латекса увеличивается. При концентрации выше 30% латексы ведут себя как структурно-вязкие жидкости.

Вязкость, требуемую для проведения технологического процесса, определяют опытным путем. Очень важно, чтобы при ис-

пользовании латексов их вязкость (особенно при изготовлении изделий маканием) оставалась постоянной, так как от нее в значительной степени зависит толщина образующейся пленки.

При получении различных изделий необходимо применять латексные смеси разной вязкости. Так, латексные смеси для изготовления тонкостенных изделий маканием должны обладать низкой вязкостью и иметь высокое содержание каучука. Для выпуска толстостенных изделий применяют вязкие латексные смеси с высоким содержанием каучука. В то же время для пропитки тканей используют латексные смеси с очень низкой вязкостью и небольшим содержанием каучука.

Для прорезинивания тканей на клеепромазочных машинах требуется весьма вязкая, тестообразная консистенция латексных смесей.

Смачивающая способность и поверхностное натяжение. Под смачиванием подразумевается распространение смачивающей жидкости в виде пленки на поверхности смачиваемого твердого материала. Смачивающая способность латекса зависит от поверхностного натяжения на границе латекс — воздух, которое, в свою очередь, зависит от природы и концентрации содержащихся в нем поверхностно-активных веществ. Для понижения поверхностного натяжения латекса с целью увеличения его смачивающей способности применяют специальные смачивающие вещества (мыла). С увеличением концентрации этих веществ смачивающая способность латексной смеси возрастает.

Устойчивость. Важнейшими свойствами латексов является их устойчивость к механическим воздействиям (интенсивному перемешиванию), изменению температуры, разбавлению, действию электролитов и порошкообразных дегидратирующих ингредиентов.

Устойчивость латекса в значительной степени зависит от pH среды, вида и содержания защитных веществ; pH для большинства латексов составляет 7,5—11.

КОНЦЕНТРАТЫ НАТУРАЛЬНОГО ЛАТЕКСА

В производстве резиновых изделий широко применяют концентраты натурального латекса. Вследствие полидисперсности глобул и наличия относительно крупных частиц такие концентраты можно получать выпариванием, сливкоотделением и центрифугированием (с содержанием полимера до 70%). Наибольшее применение находят концентраты, полученные центрифугированием (квалитекс), содержащие наименьшее количество некаучуковых составляющих и имеющие наименьшую вязкость при высокой концентрации.

Благодаря регулярному строению полимера натурального каучука, его способности к кристаллизации при деформации, а также хорошим пленкообразующим свойствам самого латекса изделия,

полученные из него, имеют высокую прочность и не содержат токсичных компонентов. Натуральный латекс широко применяют при изготовлении различных перчаток, резиновых нитей, медицинских изделий, латексных клеев и других изделий.

Находит применение вулканизованный натуральный латекс — вультекс. Вулканизация латекса происходит в течение 0,5—2 ч при 70 °С в присутствии серы, ультраускорителей (дибутилдитиокарбамата цинка) и активаторов. При использовании вультекса в производстве изделий исключается необходимость изготовления латексных смесей и их вулканизации.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛАТЕКСОВ

Синтетические латексы являются в некоторых случаях полноценными заменителями натурального. Их применяют для изготовления изделий, обладающих специфическими и технически ценными свойствами. Синтетические латексы изготавливают на основе различных полимеров. В их состав входят защитные вещества (эмульгаторы) и противостарители. Они отличаются друг от друга по концентрации, механической и химической устойчивости и другим факторам. Характеристика основных типов синтетических латексов и искусственных дисперсий, выпускаемых отечественной промышленностью, а также данные о их применении приведены в табл. IV.12. Хорошими пленкообразующими свойствами обладают хлоропреновые латексы и искусственные дисперсии изопренового каучука, применяемые для изготовления различных тонкостенных изделий. Вследствие высокой дисперсности частиц и большого содержания поверхностно-активных веществ синтетические латексы имеют очень высокую вязкость при концентрации латекса 40—45%. Для снижения вязкости и повышения концентрации их агломерируют замораживанием или введением специальных химических агентов.

Большие возможности имеются для регулирования размеров частиц полимера и соответственно вязкости при получении искусственных дисперсий каучуков, имеющих высокую концентрацию при относительно невысокой вязкости.

ИНГРЕДИЕНТЫ ЛАТЕКСНЫХ СМЕСЕЙ

По назначению ингредиенты латексных смесей могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся специальные ингредиенты, придающие латексной смеси определенные технологические свойства (диспергирующие и эмульгирующие агенты, стабилизаторы латексов, загустители, смачивающие и желатинизирующие вещества). Ко второй — ингредиенты, вводимые в латексную смесь для придания требуемых свойств готовым изделиям (вулканизующие вещества, ускорители вулканизации, активаторы), т. е. компоненты, входящие в состав резиновой смеси.

Ингредиенты второй группы применяют и в резиновых смесях, описанных ранее. Однако по коллоидно-химическим свойст-

вам ингредиенты, вводимые в латексные смеси, существенно отличаются от ингредиентов, вводимых непосредственно в каучук. При этом отдельные ингредиенты по-разному влияют на каучук, содержащийся в латексе и в резиновой смеси.

Ингредиенты второй группы вводят в латексные смеси в виде готовых стабилизированных дисперсий различной концентрации, которые тщательно перемешивают с латексом до получения гомогенных смесей.

Диспергирующие вещества. Равномерное диспергирование вводимых в латекс твердых веществ и жидких пластификаторов возможно при использовании этих ингредиентов в виде дисперсий, эмульсий и растворов. Диспергаторами и эмульгаторами являются соли жирных кислот и другие поверхностно-активные вещества. С помощью диспергаторов готовят водные дисперсии с большим содержанием твердых веществ; при этом снижается скорость отстаивания (оседания) твердых частиц, а также повышается качество готовой продукции, так как при коагуляции получаются гомогенные гели.

Стабилизаторы и антикоагуляторы. Эти вещества применяют для повышения устойчивости латекса во время проведения технологического процесса. Так, в натуральный латекс вводят растворы щелочей и некоторые поверхностно-активные вещества, особенно неионогенные (алкиларилполиэтоксиэтанолы).

Загустители. В качестве загустителей используют альгинат аммония, казеин, крахмал и некоторые синтетические вещества (карбоксиметилцеллюлозу). Они предназначены для изменения вязкости латексных смесей.

Смачивающие вещества. Эти вещества служат для повышения смачивающей способности латексов при пропитке бумаги, текстильных и других материалов.

По химическому составу смачивающие вещества подразделяют на натриевые, калиевые и аммониевые соли сульфокислот; сульфированные спирты; соли жирных и смоляных кислот и др.

Желатинизирующие вещества. При изготовлении изделий латексные смеси подвергают желатинизации.

Для желатинизации применяют различные вещества (оксид цинка в сочетании с аммиаком или формальдегидом, кремнефтористый натрий, хлорид аммония, муравьинокислый натрий и др.). Наиболее важным требованием к ним является получение однородного геля при их прибавлении к латексной смеси.

Желатинизация латекса оксидом цинка и аммиаком происходит вследствие образования цинк-аммиачного растворимого комплекса

$$ZnO + 4NH_4OH \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 3H_2O$$

который взаимодействует с анионоактивными поверхностно-активными веществами, находящимися на глобулах латекса, что приводит к его постепенной астабилизации и образованию геля.

Таблица IV.12. **Характеристика некоторых отечественных синтетических латексов и искусственных дисперсий**

Марка латекса	Мономеры (соотношение)	Эмульгаторы	Температура полимеризации, °С	Конверсия мономеров, %	Содержание сухого остатка, %	Антиоксидант	Реакция среды (pH)	Содержание летучих органических веществ, %	Поверхностное натяжение, $1 \cdot 10^{-3}$ мН/м	Твердость полимера по Дефо, Н	Область применения
СКС-30У	Дивинил — стирол (70 : 30)	Некаль	50	60	>47	Неозон Д	8—9,5	0,3	350—400	30	Клеи, резиноволосяные изделия, герметики, заменители кожи
СКС-30ШХП	То же	Парафинат калия	20	60	≥24	То же	9,5—11	0,3	550—600	15—40	Пропитка корда, заменители кожи
СКС-50ГПС	»	Некаль, парафинат натрия, лейканат	50—60	95—100	≥47	П-23	≈10	0,5	350—400	Высокая	Клеенка
СКС-50ГП	Дивинил — стирол (50 : 50)	Некаль, парафинат калия, ОП-10	50—60	93—95	≥47	П-23	7,5—9,5	0,5	<500	»	Специальные клеи
СКС-65ГП	Дивинил — стирол (35 : 65)	Некаль, парафинат калия, лейканат	50—60	98—100	≥47	Не применяется	9—11,5	0,7	<500	50	Краски, водостойкие обои, заменители кожи
СКН-40К	Дивинил — нитрил акриловой кислоты (60 : 40)	Канифольное мыло	30	70	≥52	Неозон Д	9—11,5	Не допускается	400—500	24—80	Бензостойкие губчатые изделия, маслобензостойкие перчатки
Наириты Л-4, Л-7	Хлоропрен	Натриевая соль канифоли+натриевая соль нефтяных сульфокислот (СТЭК)	40	Глубокая	40—50	То же	9,5—11	2	600—650	Высокая	Тонкостенные резиновые изделия, клеи
Наирит ЛНТ	»	То же	Низкая	»	>40	»	9,5—11	2	600—650	»	Обувные клеи
ЛП-50	Дивинил — пиперилен (50 : 50)	Олеат аммония	60	55—60	≥25	Не применяется	—	0,3	500—550	5—10	Фрикционные изделия
ДВХБ-70	Дивинил — винилиденхлорид (30:70)	То же	60	55—60	≥25	Неозон Д	—	0,5	—	4—12	Заменители кожи, цементно-латексные смеси
СКД-1	Дивинил — метакриловая кислота (100 : 2)	Некаль, лейконат	30	55	≥18	То же	8,5—9,5	—	350—400	15—40	Пропитка корда
ДМВП-10Х	Дивинил — метилвинилпиридин (90 : 10)	Парафинат калия	5	70	≥23	»	8—10,5	0,25	450—550	25—40	То же
СКН-40-1ГП	Дивинил — акрилонитрил—метакриловая кислота (60 : 40 : 3)	Некаль	30—50	≈100	>40	Неозон Д	3—4	—	≈400	20—35	Нетканые материалы
СКС-С	Совместно агломерированный замораживанием латекс СКС-250Х (92,5) и СКС-85 (7,5%)	Олеат калия и парафинат калия	—	—	≥63	То же	9,7	—	450—500	Высокая	Губчатые изделия
Дисперсия СКИ-3	Изопрен	Калиевое мыло канифоли	Искусственная дисперсия растворенного каучука	—	45—62	Не темнеющие	10—11	—	390—420	Низкая	Губчатые изделия, перчатки, медицинские изделия, нити, клеи
Дисперсия бутилкаучука	Изобутилен — изопрен (98 : 2)	Олеат калия	То же	—	40—45	Темнеющие	10—11	—	390—420	»	Защитные перчатки, покрытия ткани

Скорость желатинизации зависит от температуры; обычно с повышением температуры она возрастает.

Вулканизующие вещества. Основным вулканизующим веществом в латексных смесях является сера; ее вводят в латексные смеси в виде концентрированной дисперсии (пасты). Для хлоропренового латекса вулканизующим веществом является оксид цинка.

Ускорители вулканизации. В латексных смесях чаще всего применяют активные ускорители (дибутилдитиокарбамат цинка, диэтилдитиокарбамат натрия, меркаптобензтиазол, тетраметилтиурамдисульфид, ксантогенаты); часто их вводят в латекс совместно с моно-, ди- и триэтаноламинами, активирующими действие указанных ускорителей.

При получении толстостенных изделий ускоритель в виде дисперсии или раствора вводят непосредственно в латексную смесь; тонкостенные изделия можно вулканизовать в воде с растворенным в ней ускорителем.

Активаторы. В качестве активатора вулканизации латексных смесей, как и многих смесей на основе каучуков, применяют оксид цинка в количестве 1—3% (считая на каучук). Для сохранения прозрачности резиновых пленок в смеси добавляют не более 1% оксида цинка. Однако следует отметить, что при содержании оксида цинка менее 3% прочность резин из натурального латекса понижается.

При использовании в качестве ускорителей вулканизации цинковых солей дитиокарбаминовых кислот в латексные смеси оксид цинка вводить необязательно.

Наполнители и красящие вещества. Действие усиливающих наполнителей в латексных смесях существенно отличается от их действия в резиновых смесях, вследствие того что контакт и взаимодействие между наполнителем и каучуком затруднены в результате образования защитной пленки веществ на поверхности частиц каучука и наполнителя. Наполнители существеиио влияют на свойства вулканизатов: увеличивают их твердость и стойкость к растворителям, но оказывают незначительное воздействие на прочность латексных пленок.

В латексные смеси из экономических соображений добавляют технический углерод, коллоидную кремнийкислоту, каолии, осажденный и активированный мел. Для увеличения механической прочности и напряжений при деформации вулканизатов в латексные смеси добавляют в виде растворов синтетические смолы (резорцинформальдегидную, мочевиноформальдегидную и др.) и щелочной лигнин.

Из белых пигментов в большей степени используют оксид титана (15—25%).

Для окраски латексных смесей в различные цвета применяются органические красители, в редких случаях используют пигменты.

Пластификаторы (мягчители). В латексных смесях применяют такие пластификаторы, как парафин, воск, минеральные масла и синтетические вещества (дибутилсебацинат и др.); их добавляют в латекс в виде эмульсий.

Противостарители. Каучук в виде дисперсий очень быстро окисляется, поэтому в латекс вводят активные противостарители. Большинство изделий из латекса изготавливают в виде прозрачных пленок или цветных резин. Поэтому при составлении рецептур латексных смесей выбирают такие противостарители, которые не меняют прозрачность и окраску готовых изделий. К ним относятся *n*-оксидифенил, бензимидазол, алкилфенолы.

СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЛАТЕКСА

Дисперсии ингредиентов, вводимых в латексные смеси, готовят в шаровых мельницах, вибромельницах и других аппаратах, а латексные смеси — в смесителях из нержавеющей стали или в эмалированных (с мешалками). При изготовлении смесей очень важен порядок введения ингредиентов. Обычно ингредиенты в латекс вводят в следующей последовательности: сначала стабилизаторы, затем дисперсии наполнителя и далее эмульгаторы, вулканизующие вещества с ускорителями и активаторами и загустители. Для обеспечения стабильности свойств латексных смесей их подвергают вызреванию, а смеси для производства тонкостенных изделий и нитей — вакуумированию для удаления мелких пузырьков воздуха.

Массу вводимых ингредиентов определяют из расчета на сухой каучук в латексе.

В табл. IV.13 приводится рецепт смеси для производства хозяйственных перчаток на основе 60%-ного натурального латекса.

Таблица IV.13. **Состав смеси для хозяйственных перчаток**

Состав	Концентрация латекса или дисперсии, %	Содержание, считая на сухое вещество, масс. ч.	Содержание с учетом концентрации каучука и дисперсии, масс. ч.
Натуральный латекс	60	100,0	166,5
Сера	50	1,0	2,0
Оксид цинка	33	1,0	3,0
Диэтилдитиокарбамат цинка	50	1,0	2,0
Мел	50	10,0	20,0
Антиоксидант	33	1,0	3,0
Красители	25	2,0	8,0

Тонкостенные (пленочные) и массивные изделия из латекса получают различными методами: маканием, нанесением покрытий на ткань с последующим высушиванием, способом ионного отложения, желатинизацией и другими.

Макание. Макание и нанесение на ткань покрытий может быть многократным. Метод эффективен только при получении тонкостенных изделий и покрытий толщиной не более 0,2 мм, когда число маканий не превышает 2—3.

Изготовление маканых изделий основано на погружении (макании) в готовую латексную смесь формы, конфигурация и размеры которой соответствуют изготовляемому изделию. Этим способом получают тонкостенные изделия (игрушки, шары и др.). Процесс проводят в специальных машинах — автоматах со строго кондиционированными условиями работы. Основными стадиями получения изделий методом макания являются: чистка (мойка) и кондиционирование форм, макание, подсушка, укрепление края (закатка венчика), сушка латексной пленки на форме, вулканизация, съем изделий с формы. Для производства изделий методом макания в основном используют смеси на основе натурального центрифугированного латекса, а также вультекс.

Ионное отложение. Технологический процесс изготовления изделий по этому методу заключается в следующем. Форму, на которой изготавливают изделие, предварительно погружают в раствор электролита (в технике такой раствор называют *фиксатором);* чаще всего для этих целей применяют 5—30%-ные растворы солей двухвалентных металлов (хлорид или азотнокислый кальций и др.). Положительно заряженные ионы электролита взаимодействуют с защитными веществами, находящимися на глобулах латекса, а также сжимают двойной электрический слой у поверхности глобул, вследствие чего происходит астабилизация латекса, и на форме образуется слой геля. Скорость образования, а также толщина отложившегося геля зависят главным образом от концентрации латекса и природы эмульгатора, содержащихся в латексе, количества, вязкости и равномерности отложения фиксатора на форме (с увеличением содержания отложившегося фиксатора скорость образования геля повышается). После окончания отложения гель на форме (а иногда и в свободном состоянии) помещают для синерезиса в теплую воду, в результате чего он уплотняется и освобождается от растворимых в воде электролитов, а затем его подвергают сушке и вулканизации. Выбор технологического режима процесса зависит от вида изделия и особенностей латексных смесей.

Методом ионного отложения получают различные изделия (перчатки, радиозондовые и шаропилотные оболочки и др.).

При производстве резиновых нитей латекс через капилляры определенного сечения продавливают в ванну с электролитом (уксусной кислотой), в результате чего образуется гель в виде нити, который промывают, сушат и вулканизуют в аппаратах непрерывного действия.

При производстве изделий методом ионного отложения наиболее широко применяют натуральный и хлоропреновый латексы, образующие прочный гель. В некоторых случаях изготавливают

двухслойные изделия, макая формы с нанесенным электролитом сначала в одну латексную смесь, а затем в другую.

Желатинизация. Желатинизацией называется процесс медленной коагуляции латекса, в результате которого происходит частичное слипание глобул и образуется гель под действием астабилизирующих агентов, образующихся непосредственно в латексной смеси из специальных желатинизирующих веществ. По этому методу в латекс вводят различные желатинизирующие вещества (кремнефтористый натрий или аммонийные соли соляной, серной и азотной кислот, оксид цинка с формальдегидом или с хлоридом аммония). Латексную смесь с желатинизирующим агентом заливают в формы, где происходит ее желатинизация, которая может быть ускорена нагреванием. Полученный латексный гель затем подвергают синерезису, сушке и вулканизации. Метод желатинизации получил достаточно широкое применение при изготовлении губчатых (пенорезины) и других технических изделий.

В основном губчатую резину изготовляют по «Денлоп-процессу». Для этого в латекс (концентрацией не менее 55%) вводят необходимые ингредиенты (вулканизующие агенты, ускорители вулканизации и др.) и полученную латексную смесь вспенивают механическим путем до определенного объема. В конце процесса в смесь добавляют желатинизирующие агенты (кремнефтористый натрий, оксид цинка в смеси с хлоридом аммония и др.); полученную пену заливают в формы или на транспортер и нагревают с целью ее желатинизации и вулканизации. Затем готовые изделия промывают и сушат. Ниже приведены типовые рецептуры (I, II, III) латексной смеси для получения губчатых изделий (в масс. ч. на 100 масс. ч. каучука)*:

	I	II	III
Натуральный латекс (квалитекс)	100,0	50,0	25,0
Бутадиен-стирольный латекс (СКС-С)	—	50,0	75,0
Олеат калия или мыла СЖК	1,6—2,5	1,6—2,5	1,6—2,5
Сера	2,2	2,2	2,2
Цинковая соль меркаптобензтиазола	1,0	1,0	1,0
Диэтилдитиокарбамат цинка	0,75	0,75	0,75
Оксид цинка	3,0—3,75	3,0—3,75	3,0—3,75
Антиоксидант	0,75	0,75	0,75
Стабилизатор пены	0,4—1,0	0,4—1,0	0,4—1,0
Кремнефтористый натрий	1,5	2,25	2,25

В некоторых случаях после начального механического вспенивания окончательное вспенивание производится вакуумированием. Для желатинизации сначала пену замораживают, а затем через нее пропускают двуокись углерода. После размораживания пену вулканизуют; полученную губку промывают и сушат.

Для изготовления маслобензостойких, негорючих и других губчатых изделий выпускают специальные дивинил-нитрильные, хло-

* Ингредиенты в латекс вводят в виде растворов и дисперсий.

ропреновые и другие латексы. Губчатые изделия из этих латексов обладают такими ценными свойствами, как низкая плотность, высокие эластичность и твердость (последняя определяет грузонесущую способность губчатого изделия), и по некоторым показателям они превосходят пенополиуретаны.

Ниже приведены свойства губок, полученных на осиове полиуретанов и латексов.

	Пенополиуретаны	Латексная губка
Кажущаяся плотиость, кг/м³ . . .	40	180
Прочность при растяжении, МПа .	0,15—0,18	0,06—0,15
Остаточная деформация после многократиого сжатия, %	15—25	2—15
Твердость при сжатин на 60%, МПа	0,004—0,005	0,010—0,045

Губчатые резины из латекса применяют для изготовления сидений для автомобилей, мотоциклов и автобусов, для мягкой мебели.

Литература

Воюцкий С. С., Штарх Б. В. Физикохимня процессов образования пленок из дисперсий высокополимеров. М., Гизлегпром, 1954. 176 с.

Нобль Р. Д. Латекс в техиике. Пер. с англ. М., Госхимиздат, 1962. 896 с.

Синтез латексов и их прнмеиеиие. Под ред. А. В. Лебедева, А. Б. Пейзнера, Н. А. Фермора. М., Госхимиздат, 1961. 368 с.

Нейман Р. Э. Коагуляция синтетических латексов. Воронеж, Изд-во Воронежского университета, 1967. 188 с.

Лебедев А. В. Коллоидиая хнмия синтетических латексов. Л., «Химия», 1976. 100 с.

Новые снитетические латексы и теоретические основы процессов латексиой техиологии. Материалы IV Всесоюзной латексной конференцин. М., НИИРП, 1975. 506 с.

Кузнецов В. Л. В кн.: «Синтетический каучук». Под ред. И. В. Гармоиова. Л., «Химия», 1976, с. 586—617.

Горелик Е. А. и др. Способы изготовления губчатых изделий из латекса. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 51 с.

Справочник резинщика. М., «Химия», 1971. 608 с.

Энциклопедия полимеров. М., «Советская эициклопедия», т. 1, 1972. 1224 с.; т. 2, 1974, 1032 с.

Грушецкая Н. В. и др. Способы улучшения свойств пенорезины. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 37 с.

Глава 24

РЕГЕНЕРАЦИЯ РЕЗИНЫ

Довольно часто резиновые изделия выходят из строя вследствие механических разрушений; сами резины в процессе эксплуатации претерпевают, как правило, незначительные изменения.

Следовательно, изношенные резиновые изделия можно рассматривать как вторичное сырье. При переработке изношенных резиновых изделий появляется возможность сэкономить большое количество дорогих и дефицитных материалов, что имеет важное народнохозяйственное значение.

Основным и наиболее важным направлением переработки старых резиновых изделий, и в первую очередь наиболее массивных и резиноемких (пневматических шин), является получение регенерата. Регенерат представляет собой пластичный материал, способный подвергаться технологической обработке, вулканизоваться при введении в него вулканизующих веществ. Его применяют для полной или частичной замены каучука при производстве резиновых изделий. Сущность процесса регенерации резины, т. е. получения регенерата, заключается в деструктивной обработке резины. Резиновые изделия, подлежащие регенерации, сначала сортируют по видам, типам и содержанию в них каучука, а затем после удаления металла и других материалов их измельчают до частиц определенного размера.

Полученную резиновую крошку, предварительно освобожденную от основной массы текстильных материалов и включений черных металлов, подвергают девулканизации — разрушению пространственной структуры термическим, механическим или окислительным воздействием на резину — или комплексному воздействию. Для превращения резины в пластичный продукт необходимо, хотя бы частично, разрушить пространственную структуру вулканизата.

При комплексном воздействии на вулканизат происходят сложные процессы деструкции и структурирования. Преобладание того или иного процесса, а следовательно, и эффект от его воздействия будет зависеть от природы полимера и состава резины.

Для того чтобы при девулканизации резины преобладали процессы деструкции, при регенерации ее применяют мягчители и активаторы.

Мягчители, вызывая набухание вулканизата, ослабляют взаимодействие между макромолекулами полимера, а также между

полимером и наполнителем и увеличивают расстояние между ними. Тем самым они уменьшают вероятность рекомбинации и взаимодействия полимерных радикалов, образующихся при механическом, термическом или окислительном воздействии на резину, и снижают вероятность протекания процессов структурирования. Количество вводимых мягчителей зависит от природы полимера и выбора метода регенерации (составляет 10—30%). Мягчители оказывают значительное влияние на процесс регенерации и свойства регенерата. Так, при использовании в качестве мягчителей непредельных веществ и веществ, содержащих сопряженные двойные связи, существенно ускоряются процессы термической и термоокислительной деструкции за счет вовлечения в химические процессы, приводящие к регенерации, молекул мягчителя. Кроме того, увеличиваются пластичность и клейкость регенерата, а также улучшаются его технологические свойства. Более эффективно применять мягчители, получаемые при переработке древесины (сосновую и газогенераторную смолы, канифоль), содержащие непредельные циклические соединения, имеющие в своем составе различные функциональные группы. Эти мягчители вследствие их дефицитности используют в смеси с различными продуктами переработки нефти (мазутом, нефтяным маслом, остаточными продуктами пиролиза нефти).

Активаторы регенерации резины значительно ускоряют процесс регенерации и влияют на свойства регенерата. Наиболее эффективными из них являются ароматические и алифатические меркаптаны и дисульфиды, цинковые соли меркаптанов, дисульфиды алкилфенолов и другие химические пластификаторы. В основном эти соединения проявляют себя как акцепторы свободных радикалов, образующихся при разрыве молекулярных цепей и поперечных связей в результате механического, термического и окислительного воздействия на резину. Они могут также инициировать деструкцию ди- и полисульфидных связей, обеспечивая преобладающее разрушение поперечных связей вулканизата при регенерации. При использовании активаторов (0,15—3,00%) появляется возможность снизить расход мягчителей, а также уменьшить продолжительность (или температуру) регенерации. Эффективность их действия существенно зависит от природы регенерируемой резины и выбора метода регенерации.

В присутствии активаторов скорость деструкции вулканизатов сильно увеличивается, поэтому при их использовании необходимо более тщательно проводить сортировку резин по типам и содержанию в них каучуков.

При регенерации интенсивно разрушаются структуры, образуемые техническим углеродом, а также его связи с каучуком.

По составу и структуре регенерат значительно отличается от регенерируемой резины. В регенерате содержится больше веществ, экстрагируемых ацетоном в основном за счет применения мягчителей в процессе регенерации. Степень деструкции резины в про-

цессе регенерации может быть оценена по содержанию в регенерате веществ, экстрагируемых хлороформом. Хлороформный экстракт (золь-фракция регенерата) содержит каучуковое вещество регенерата, которое в результате деструкции молекулярных цепей и поперечных связей оказывается несвязанным с общей пространственной структурой вулканизата. Частицы хлороформного экстракта имеют вытянутую форму, молекулярная масса их от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Содержание хлороформного экстракта в регенерате может достигать 25% (для исходного вулканизата около 1%). Нерастворимая в хлороформе гель-фракция регенерата сохраняет пространственную трехмерную систему вулканизата, сильно разрыхленную в результате процессов деструкции.

Ненасыщенность каучука регенерата мало отличается от ненасыщенности каучука регенерируемой резины (особенно тогда, когда условия регенерации таковы, что не наблюдается сильного окисления и продолжительность процесса не очень велика). Связанного кислорода в регенерате содержится немного больше, чем в резине.

МЕТОДЫ РЕГЕНЕРАЦИИ РЕЗИНЫ

Методов регенерации резины много. Наиболее широко применяют термомеханический и водонейтральный методы регенерации; иногда регенерацию резин проводят паровым методом.

При переработке шин в регенерат (рис. IV.101, *а*) их сортируют и подают на борторезательные машины. После удаления бортов, отмывки шин от грязи и песка и подсушки их разрубают на две-четыре части механическими ножницами, а затем измельчают на шинорезе до полуколец шириной 10—40 мм. Далее полукольца дробят последовательно сначала на рифленых (дробильных), а потом на гладких (размольных) вальцах с большей фрикцией, агрегированных с вибрационными сеялками. В полученной резиновой крошке (с частицами размером 1—2 мм) может содержаться 5—10% волокон при регенерировании по водонейтральному методу и не более 2% волокон — при регенерировании по паровому и особенно термомеханическому методам.

Для дробления шин и очистки кордных нитей от резины также применяют молотковые дробилки, агрегированные с сеялками различной конструкции, или агрегат, состоящий из нескольких дисковых мельниц, сеялок и сепараторов.

Содержание вводимых мягчителей зависит от типа резины и выбора метода регенерации, а также от типа вводимого активатора и может достигать 40—50%, считая на массу резины.

Так, при регенерации термомеханическим методом в резиновые смеси обычно добавляют не более 10—15% мягчителей, в то время как при регенерации водонейтральным методом — около 30—40%.

При регенерации паровым методом резиновую крошку обрабатывают в течение нескольких часов острым паром при давлении в котле до 0,8—1,0 МПа.

В случае водонейтрального метода (рис. IV.101, *б*) дробленую резину нагревают в автоклаве при 180—185 °С в водной среде в течение 5—8 ч. Остатки волокна, содержащегося в резиновой крошке при регенерации водонейтральным методом, разрушают с

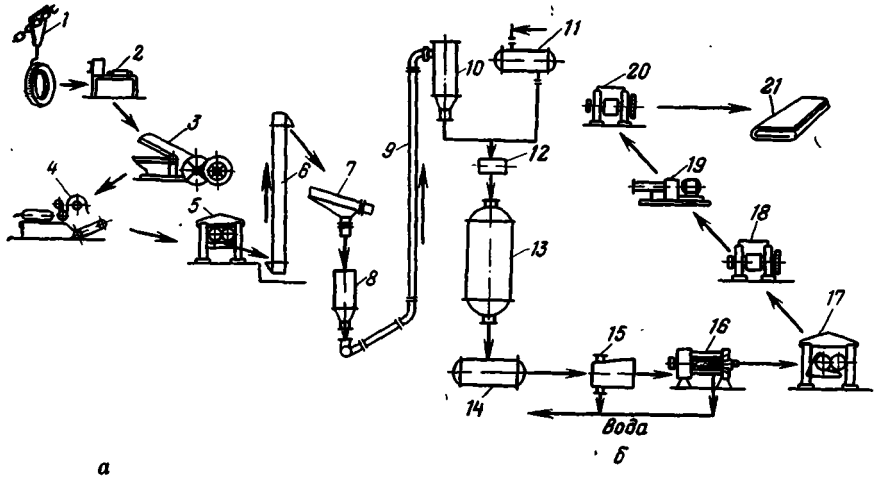


Рис. IV.101. Схема производства регенерата водонейтральным методом:

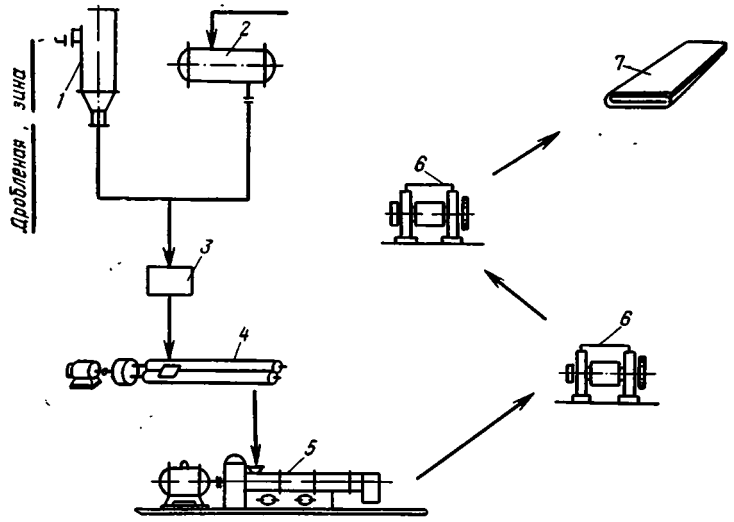
а — стадия переработки шин в дроблеиую резину; *б* — стадия регенерации; *1* — подвесной крючковый транспортер; *2* — борторезка; *3* — механические ножницы; *4* — шнорез; *5* — дробильные (и размольные) вальцы; *6* — элеватор; *7* — вибрационная сеялка; *8* — бункер запаса дробленой резины; *9* — пневмотранспортер; *10* — бункер для дробленой резины; *11* — емкость для мягчителя; *12* — дозаторы; *13* — автоклав; *14* — буферная емкость; *15* — сетчатый барабан; *16* — червячный пресс; *17* — регенераторно-смесительные вальцы; *18* — подготовительные рафинировочные вальцы; *19* — стрейнер (фильтр-пресс); *20* — выпускные рафинировочные вальцы, *21* — склад готовой продукции.

помощью водорастворимых кислот, содержащихся в некоторых мягчителях (в смолах хвойных пород древесины), хлорида цинка или хлорида кальция. Девулканизат после обработки в автоклаве сушат, пропуская его через шнек-пресс и воздушную сушилку, а затем обрабатывают на регенератно-смесительных вальцах с целью дополнительной пластикации и гомогенизации полученной смеси. Регенерат от посторонних включений и частиц нерегенерированной резины очищают на рафинировочных вальцах.

При регенерации паровым и водонейтральным методами деструкция резины происходит под действием тепла и кислорода. Наиболее интенсивно окислительные процессы происходят в паровой среде. Однако регенерат, полученный паровым методом, менее однороден и обладает более низкими физико-механическими свойствами и очень плохими технологическими свойствами по сравнению с регенератом, полученным водонейтральным методом.

Регенерацию термомеханическим методом (рис. IV.102) проводят в червячных машинах при действии высоких температур (200 °С) и мощных механических воздействиях, при этом продолжительность «девулканизации» резины составляет всего несколько минут. Такой регенерат более однороден и пластичен по сравнению с регенератом, полученным водонейтральным методом.

Термомеханический метод регенерации резины является технически наиболее совершенным из всех существующих методов благодаря возможности создать непрерывный процесс и обеспечить полную механизацию и значительную автоматизацию.



ис. IV.102. Схема производства регенерата термомеханическим методом:
— бункер для дробленой резины; *2* — емкость для мягчителя; *3* — дозаторы; *4* — смеситель непрерывного действия; *5* — червячный девулканизатор; *6* — рафинировочные вальцы; — склад готовой продукции.

Перспективным является метод производства регенерата «диспергированием», заключающийся в механическом измельчении резины до тонкодисперсного состояния в присутствии активаторов процесса регенерации и поверхностно-активных веществ в водной среде. Процесс диспергирования осуществляется при 40—60 °С, что предотвращает развитие окислительных процессов и способствует меньшему изменению каучукового вещества резины в процессе регенерации.

В основном регенерат получают из резин на основе каучуков общего назначения (натурального, изопренового, бутадиен-стирольного) и их комбинаций. В небольших количествах выпускают также регенерат из резин на основе бутилкаучука, полихлоропрена и нитрильного каучука. Резины на основе бутилкаучука могут

быть подвергнуты регенерации воздействием γ-излучений, причем в этом случае для регенерации необязательно проводить предварительное тщательное измельчение резины.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА РЕГЕНЕРАТА

Для оценки качества регенерат подвергают химическому анализу. Кроме того, проводят испытания вулканизатов на его основе по технологическим и механическим свойствам.

При проведении химического анализа определяют в составе регенерата содержание в нем летучих веществ (при 110 °С), золы, текстиля и мягчителей, а также степень его девулканизации, кислотность и щелочность.

Качество регенерата по внешнему виду и технологическим свойствам оценивают визуально путем сравнения полотна регенерата, снимаемого с рафинировочных вальцов, со стандартным эталоном. При этом учитывают плотность, степень шероховатости и глянцевитость поверхности полотна, а также число включений жестких частиц девулканизованной резины (крупы). Однородность регенерата определяют по микрофотографиям срезов.

По пластоэластическим свойствам характеризуют технологические свойства регенерата. Пластичность, мягкость и эластическое восстановление в основном определяют на сжимающих пластометрах, а вязкость по Муни — на ротационных вискозиметрах. При определении вязкости по Муни получаются более воспроизводимые результаты. Вязкость по Муни стандартных марок регенерата, полученного водонейтральным методом, при 100 °С составляет 17—60 усл. ед.

Для оценки механических свойств вулканизатов на основе регенерата, содержащего каучуки общего назначения, готовят стандартную смесь следующего состава (масс. ч. на 100 масс. ч. регенерата):

Регенерат	100,0	Оксид цинка	2,5
Дибензтиазолилдисульфид	0,9	Сера	1,5

Вулканизацию стандартной смеси проводят при 143±1 °С в течение 15 мин. Полученные вулканизаты должны иметь прочность при растяжении не менее 5,0—7,0 МПа и относительное удлинение не менее 350% в зависимости от марки регенерата. Однако следует иметь в виду, что для оценки качества регенерата недостаточно знать механические свойства стандартных смесей, так как связь между механическими показателями вулканизатов регенерата и резиновых смесей, содержащих регенерат, не установлена.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕГЕНЕРАТА В РЕЗИНОВЫХ СМЕСЯХ

При введении регенерата в резиновые смеси увеличивается скорость их смешения. Продолжительность приготовления смесей на вальцах или в закрытом смесителе сокращается на несколько ми-

нут, а в некоторых случаях — вдвое. Кроме того, уменьшается расход энергии при обработке регенерата, так как он содержит диспергированные ингредиенты и обладает достаточной пластичностью.

Регенерат в резиновых смесях можно рассматривать как сшитый полимер, что обусловливает постоянство свойств регенератных смесей при их переработке. Регенератные смеси имеют меньшую усадку и обладают хорошей каркасностью. При вулканизации изделий, содержащих регенерат, без применения форм деформация заготовки незначительна. При повторном вальцевании регенератные смеси пластицируются в меньшей степени, чем смеси, приготовленные на основе каучука, т. е. они менее чувствительны к перепластикации. Вследствие небольшого теплообразования смесей, содержащих регенерат, опасность подвулканизации при обработке их на вальцах, каландрах, в смесителях и шприц-машинах снижается. При введении в резиновые смеси регенерата можно применять повышенные скорости шприцевания и каландрования при хорошем сохранении профиля формуемой заготовки. Применение регенерата очень эффективно в резиновых смесях, используемых для промазки ткани на каландрах.

Регенератные смеси желательно применять в производстве формовых изделий, особенно больших размеров, так как они медленно растекаются и лучше вытесняют воздух из форм, что предотвращает образование пузырей и недопрессовки.

При использовании регенерата может быть сокращен расход ускорителей и оксида цинка. Регенерат препятствует также реверсии вулканизации. К числу недостатков регенерата, ограничивающих его применение в резиновых смесях, относится уменьшение эластичности резин, модуля, прочности при разрыве, сопротивления раздиру, истиранию и усталостной прочности.

При изготовлении резиновых смесей, содержащих регенерат, сначала раздельно пластицируют каучук и регенерат, а затем их смешивают. Серу и ускоритель вводят в смесь из расчета на общее содержание полимера (каучука и каучукового вещества регенерата). Если получаемая резина должна обладать повышенным сопротивлением старению, содержание серы снижают на 20—30% по сравнению с обычно принятым для смесей на основе каучука. Антиоксиданты и наполнители вводят только из расчета на содержание каучука. Это объясняется тем, что они практически распределяются в каучуке; в частицах регенерата содержатся только те наполнители, которые были в исходной регенерируемой резине.

Свойства резин, содержащих регенерат, могут быть значительно улучшены введением в смесн активных усиливающих наполнителей (тонкодисперсного технического углерода, высокомолекулярных смол).

Регенерат применяют в производстве шин, резиновых технических изделий (транспортерных лент, рукавов, прокладок, аккумуляторных баков), в производстве резиновой обуви. При исполь-

зовании регенерата в губчатых резинах снижается эластическое восстановление смесей и уменьшаются колебания в размерах пор при вулканизации.

С растворителями (обычно в присутствии смол) регенерат дает ценные клеи с высоким содержанием каучукового вещества. Он довольно легко диспергируется в воде и в смеси с натуральным или синтетическим латексом обеспечивает получение высококачественных адгезивов.

Из одного регенерата в основном готовят только неответственные изделия: ковры, бытовые дорожки, полутвердые трубки для изоляции, садовые рукава и др.

Литература

Регенерация и другие методы переработки старой резины. Под ред. В. Е. Гуля, П. Н. Орловского, И. А. Шохина. М., «Химия», 1966. 139 с.

Альтзицер В. С., Михайлов В. А. Производство и применение подошвенного регенерата. М., «Легкая индустрия», 1968. 163 с.

Дроздовский В. Ф. Активаторы регенерации резни. Темат. обзор. Сер. «Производство шин, РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1970. 63 с.

Дроздовский В. Ф., Юрцева Т. В. «Каучук и резина». 1970, № 1, с. 11—14.

Справочник резинщика. М., «Химия», 1971. 608 с.

Часть V

РЕЗИНЫ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

К резине и резиновым изделиям предъявляют очень высокие технические требования. Этим требованиям не удовлетворяют серийные резины на основе натурального и синтетических (СКИ-3, СКД, СКС) каучуков.

Одним из важнейших требований, предъявляемых к резинам, является высокая теплостойкость при температурах 250—350 °С.

Развитие техники вызвало необходимость создания специальных резин, обладающих высокими масло-, морозо- и огнестойкостью, индифферентностью по отношению к различным химическим агентам, механической прочностью и другими свойствами, а также изготовления резиновых изделий, стойких к резким изменениям температуры и влажности, способных работать в среде с повышенным содержанием озона.

В связи с дальнейшим техническим прогрессом повышаются требования к свойствам и качеству специальных резин, а в некоторых случаях возникает необходимость придать резинам особые свойства (например, магнитные или электропроводность).

В предыдущих разделах книги были рассмотрены общие технологические и технические свойства различных каучуков и других важнейших материалов, применяемых в производстве резиновых изделий, и показана возможность получения резин, принципиально различных по свойствам.

В этой части книги рассматриваются общие принципы составления резиновых смесей различного назначения.

Глава 25

ОГНЕСТОЙКИЕ РЕЗИНЫ И РЕЗИНЫ, РАБОТАЮЩИЕ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА

ОГНЕСТОЙКИЕ РЕЗИНЫ

Огнестойкие резины применяют для изоляции электрических кабелей, в производстве одежных тканей, конвейерных лент, покрытий для полов и других целей.

Такие резины не должны легко воспламеняться и продолжать гореть после удаления источника воспламенения.

Наиболее горючей частью резиновой смеси является каучук, при его горении выделяется большое количество тепла (до 44 МДж/кг). При разложении натурального каучука (при 230 °С) выделяются легковоспламеняющиеся вещества: изопрен, дипентен и др. Горючи также почти все пластификаторы. Поэтому осиовными принципами составления рецептур для огнестойких резин являются снижение содержания каучука и пластификатора в составе смеси, а также применение синергических систем антипиренов. В большинстве случаев содержание каучука в таких смесях не должио превышать 20% (об.) на 100% (об.) смеси.

С внедрением в промышленность синтетических каучуков появилась возможность выбора менее горючих каучуков. Так, полихлоропрен и эпихлоргидриновые каучуки воспламеняются значительно труднее, чем натуральный каучук; при их горении выделяется хлористый водород, который препятствует горению. С большим успехом применяют хлорвиниловые полимеры, обладающие достаточными эластическими свойствами: они содержат больше хлора, чем полихлоропрен, и значительно труднее воспламеняются. Хлорвиниловые полимеры особенно пригодны для получения покрытий на тканиях. Еще большей огнестойкостью обладают смеси на осиове силоксановых каучуков, наполненные коллоидной кремнекислотой. Негорючи резины на основе фторкаучуков.

Пластификаторы, вводимые в огнестойкие резины, также должны быть наименее горючими. В некоторых случаях хорошо использовать пластификаторы, образующие при горении негорючий расплавленный остаток, защищающий каучук от горения. Таким пластификатором является, например, трикрезилфосфат; при его горении на поверхности изделия образуется тонкий слой фосфорной кислоты, препятствующей распространению горения. Существенно понижают горючесть резин хлорпарафины, содержащие 50—80% хлора.

Для придания резинам огнестойкости в смеси вводят специальные вещества, выделяющие негорючие газы и пары воды, которые препятствуют горению, или вещества, легко расплавляющиеся с образованием покрытия, препятствующего распространению горения (мочевина, гипс, содержащий кристаллизационную воду, кислый виннокислый кальций, бура, цинковые соли борной кислоты, двойные аммониево-натриевые соли фосфорной кислоты). Для каучуков, содержащих хлор (например, для полихлоропрена), в качестве таких веществ применяют хлорированные дифенил и нафталин или их смеси.

Наиболее эффективными добавками, понижающими горючесть углеводородных каучуков, являются синергические смеси хлорпарафинов (5—10 масс. ч. с содержанием хлора более 70%) или других галогенсодержащих веществ в сочетании с оксидом сурьмы (III) Sb_2O_3 (3—5 масс. ч.). Выделяющийся при горении хлористый водород взаимодействует с оксидом сурьмы (III) с образованием хлорида сурьмы и конечного продукта — оксихлорида сурьмы. В присутствии оксидов сурьмы галогенсодержащие соединения взаимодействуют со свободными радикалами, образующимися при цепной реакции горения. Галогенсодержащие соединения сурьмы препятствуют утечке галогенов из пламени, и их тяжелые пары оказывают заглушающий эффект при горении.

К числу веществ, понижающих горючесть резиновых смесей, надо отнести и селен, при 10%-ном содержании которого в смеси резко снижается ее горючесть.

Для повышения огнестойкости резин в них вводят в большом количестве наполнители с малой теплопроводностью: каолин, молотый асбест, гидроксид алюминия и оксид алюминия, некоторые силикаты.

Наполнителями для огнестойких резин являются каолин или инфузорная земля; в смеси их вводят до 40% (об.) на 100% (об.) каучука; в смесь добавляют также до 15—20% (об.) гидроксида окиси алюминия.

До настоящего времени нет единого метода испытания резин на воспламеняемость и огнестойкость. Огнестойкость иногда определяют следующим образом. Образец площадью 37,5 $см^2$ закрепляют на раме соответствующего размера под углом 45° к горизонтальной плоскости. Под центральной частью образца устанавливают небольшой тигель, так чтобы основание его было на 2 см ниже средней части образца. В тигель наливают 3 мл абсолютированного спирта и зажигают спирт от небольшого источника пламени, который сразу удаляют. В данном случае спирт в нормальных условиях горит 45 с. При этом отмечают время начала и конца горения, затем измеряют обуглившуюся площадь образца.

Результаты испытания оценивают следующим образом. Баллом 1 обозначают невоспламеняющиеся образцы, т. е. образцы, в которых обугливание не распространяется до нижнего края по-

верхности; баллом 2 — очень мало воспламеняющиеся образцы, когда обугливание не распространяется более чем на 5 см в поперечном направлении; баллом 3 — мало воспламеняющиеся образцы, когда обугливание распространяется не более чем на 7,5 см в поперечном направлении.

Огнестойкость полимерных материалов, в том числе и резин, часто оценивают по *кислородным индексам воспламеняемости* — по минимальному содержанию кислорода в смеси его с азотом, необходимому для того, чтобы полимерный материал загорелся. Чем больше значение кислородного индекса, тем меньше горючесть полимерного материала. К трудносгораемым относятся полимерные материалы с кислородным индексом воспламеняемости более 0,4.

РЕЗИНЫ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА

В условиях тропического климата резиновые изделия подвергаются интенсивному действию света и высоких температур. Так, например, в Индии средние температуры воздуха летом достигают 43—44 °С, а при прямом солнечном освещении 66—69 °С; резиновые изделия черного цвета в этом случае могут нагреваться до 100 °С. Вследствие этого резины, предназначенные для эксплуатации в тропиках, должны обладать особой стойкостью к тепловому старению и светостойкостью.

Кроме того, резины и особенно ткани в резинотканевых изделиях разрушаются в этих условиях различными грибками (плесень) и насекомыми (термиты и др.); поэтому требуется специальная биологическая защита резиновых изделий.

Если резины эксплуатируют в условиях тропического климата и при этом они защищены от воздействия прямых солнечных лучей и атмосферных осадков, то срок службы для них будет больше, чем для резин, работающих на открытом воздухе под непосредственным действием солнечной радиации. Наиболее устойчивыми являются теплоозоностойкие резины на основе этилен-пропиленовых, фтор- и силоксановых каучуков и менее стойкими — резины на основе хлоропреновых каучуков.

Для защиты резин от действия микроорганизмов в смесн вводят фунгициды (0,5—4% от массы каучука), некоторые специальные пластификаторы, а также подбирают соответствующие вулканизующие вещества. Наибольшее применение получили следующие фуигициды: три-, тетра- и пентахлорфенолы, *п*-нитрофеиолы, салициланилид. Пластификатором в данном случае является альбихтоль*; в смеси их вводят до 5% (масс.). Из вулканизующих

* Технический альбихтоль получают при переработке сланцев; начальная температура кипения альбнхтоля 151—160 °С, до 275 °С перегоняется 95%. Содержание серы составляет не менее 8%, хлора — не более 1%.

веществ стойки к действию микроорганизмов тиурамы, полисульфиды и все ускорители, содержащие сульфгидрильную группу, если они в процессе вулканизации не превращаются в цинковую или какую-либо другую соль. Защитное действие частично оказывает свободная сера. Введение в резиновую смесь таких ингредиентов, как мел, парафин, канифоль, жирные кислоты, способствует развитию микроорганизмов.

Для защиты резин от поражения термитами и отчасти грызунами целесообразно вводить в резиновые смеси или пропитывать их отпугивающими веществами — репелентами (нафталином, камфорой, хлорированными нафталинами и другими хлорсодержащими ароматическими соединениями). Наименее устойчивы к повреждению термитами резины из силоксановых каучуков, а также резины из натурального каучука и бутилкаучуков.

При использовании защитных добавок и правильном выборе рецептуры резиновой смеси обеспечивается достаточно надежная защита поверхностей от воздействия прямой солнечной радиации и осадков в течение не менее 5—7 лет.

Литература

Кодолов В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М., «Химия», 1976. 160 с.

Потемкин М. В., Киреенкова Л. П., «Каучук и резина», 1966, № 9, с. 25.

Густова Л. П. и др. Получение огнестойких изделий из латекса. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975. 54 с.

Борисова Н. Н., Ребизова В. Г., Косенкова А. С. Влияние факторов тропического климата на свойства каучуков и резин. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 32 с.

Глава 26

ТВЕРДЫЕ РЕЗИНЫ (ЭБОНИТ)

Твердые резины, обычно называемые эбонитами, представляют собой жесткий, вязкий материал, обладающий некоторой эластичиостью и гибкостью. Так как в эбонитовых смесях содержится значительно больше присоединенной серы, чем в мягкой резине, продолжительиость их вулканизации значительно больше.

Эбонит является продуктом полного насыщения серой двойиых связей в молекулах каучука; для специальных целей могут применяться эбониты с частичным насыщением двойных связей.

Эбонитовые изделия широко используют в автомобильной, химической, электро- и радиотехнической промышленности и других отраслях, так как эбонит является превосходным диэлектриком, химически инертен и водостоек.

Эбониты могут быть получены из натуральных, бутадиеиовых, бутадиен-стирольных и бутадиен-иитрильных каучуков, а также из регенерата.

Поведеиие невулканизованных эбонитовых смесей в процессе их изготовлеиия и формования характеризуется их пластичностью, клейкостью, продолжительиостью и температурой вулканизации, а также усадкой при вулканизации. В зависимости от назначеиия к эбонитовым изделиям предъявляют специальные требования, которые могут быть обеспечеиы при введении в эбонитовые смеси различных ингредиентов. Эбониты можно получать с различиыми физико-механическими свойствами, изменяя содержаиие в иих серы, эбонитовой пыли, иаполнителей, регенерата, масел, воска и других ингредиентов. Роль ингредиентов в эбонитовых смесях значительно отличается от их роли в мягких резииах.

Вулканизующие вещества. В качестве вулканизующих веществ для эбонитовых смесей применяют серу, не содержащую свободной сернистой кислоты, при наличии которой в смесях снижаются изоляционные свойства эбонита.

Ускорители вулканизации. Они в отличие от их действия на мягкие резины незначительио улучшают физические свойства эбонитов, но существенно сокращают продолжительиость вулканизации.

Для эбонитовых смесей примеияют органические и неорганические ускорители. Из органических ускорителей чаще всего ввo-

дят дифенилгуанидин, *о*-толилгуанидин и продукты конденсации альдегидов с аминами, а также сульфенамиды; из неорганических ускорителей — окись кальция и магния [3—5% (масс.)], углекислую магнезию; в меньшей степени применяют гидроокись кальция.

Окись кальция поглощает выделяющиеся при вулканизации газы, что позволяет получить более плотный эбонит с повышенным сопротивлением электрическому пробою.

Противостарители. Противостарители в эбонитовые смеси не вводят, так как они обладают большим сопротивлением старению; изделия из эбонита сохраняются годами без заметных разрушений. Лишь при действии прямого солнечного света изоляционные свойства эбонита несколько ухудшаются вследствие окисления серы и образования серной кислоты на освещенных участках.

Наполнители. Ни один из известных наполнителей не увелнчивает прочности эбонита; однако при добавлении наполнителей можно изменить твердость эбонита и повысить температуру его размягчения, что очень важно при эксплуатации эбонитовых изделий нли деталей. Важнейшим из таких наполнителей является *эбонитовая пыль.* Эбонитовую пыль получают размолом отходов эбонита, использованных эбонитовых изделий, а иногда и эбонитовых вулканизатов, специально приготовленных из смеси регенерата и серы. В регенерат, содержащий до 80 масс. ч. каучука, прибавляют 25—35 масс. ч. серы и полученную смесь вулканизуют в форме пластин, которые потом размалывают. При добавлении эбоиитовой пыли в сырую невулканизованную смесь облегчается процесс смешения, уменьшается усадка вулкаиизуемых изделий и снижается выделение тепла в процессе вулканизации; в результате при вулканизации даже толстостенных эбоиитовых изделий не происходит так называемого горения вулканизата в результате теплового эффекта. Кроме того, при добавлении эбоиитовой пыли в смеси появляется возможность значительно сократить расход каучука. Эбонитовые изделия можно непосредственно изготавливать прессованием эбоиитовой пыли с пластификаторами.

Эбонитовую пыль выпускают первого и второго сортов с зольностью соответственно не выше 10% и 30%. В качестве наполнителей применяют также мел, тальк, пемзу, коллоидную кремнекислоту, каолин, асбестит и угольную пыль. Из органических наполнителей в эбонитовых смесях нашел наибольшее распространение полистирол, при введении которого значительно повышается температура размягчения эбонита, а также кероген сланца.

Технического углерода в эбоиитах содержится ие более 3—5%; он предназначен для окраски эбонитовых изделий в более глубокий черный цвет. Так как технический углерод является проводником электричества, то прн введении его в больших количествах могут ухудшиться диэлектрические свойства эбонитов.

Пластификаторы оказывают на эбонитовые смеси такое же действие, что и на мягкие резиновые смеси. Они способствуют облегчению обработки смеси на вальцах и в смесителях, а также увеличению клейкости сырых смесей.

Некоторые пластификаторы специфически влияют на свойства эбонитов: так, для уменьшения усадки вулканизатов в смеси вводят полимеризованные масла (льняное или сурепное) и фактисы, для улучшения способности эбонита полироваться, — натуральный воск, а для повышения водостойкости — рубракс.

Однако температура размягчения эбонита снижается под влиянием пластификаторов; поэтому их можно вводить в эбонитовые смеси в ограниченном количестве.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ ЭБОНИТОВЫХ СМЕСЕЙ

При образовании эбонита выделяется значительное количество тепла и происходит резкое повышение температуры. Процесс сопровождается выделением сероводорода. Вследствие плохой теплопроводности каучука в толстостенных изделиях накапливается значительное количество тепла, что может привести к загоранию вулканизатов. Поэтому вулканизация эбонита представляет собой довольно сложный и к тому же трудоемкий процесс.

Эбонитовые изделия вулканизуют в формах в водной среде между листами оловянной фольги (если необходимо получить гладкую полированную поверхность) и открытым способом. Обычно применяют ступенчатые режимы вулканизации.

В табл. V.1 приведены режимы вулканизации эбонитовых стержней диаметром 50 и 55 мм с указанием продолжительности вулканизации и давления пара в котле на разных стадиях процесса.

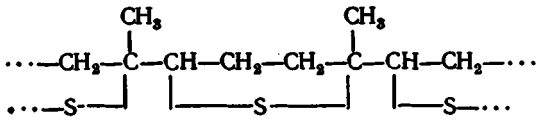
Определение оптимума вулканизации для эбонита затруднено. Он может быть определен по данным механических испытаний вулканизатов: по сопротивлению изгибу, по прочности на срез, по твердости (по глубине погружения шарика диаметром 5 мм при нагрузке 500 Н).

Таблица V.1. **Режимы вулканизации эбонитовых стержней по стадиям**

Давление пара, МПа	Стадии	Продолжительность вулканизации для стержней различного диаметра, ч	
		50 мм	55 мм
0,23	1	1	1
0,17	2	1	1
0,10	3	12	16
0,13	4	5	7
0,23	5	3	3
Всего	5	22	28

ВИДЫ ЭБОНИТОВ

Эбониты из натурального каучука. При полном насыщении серой всех двойных связей натурального каучука образуется полисульфид $(C_5H_8S)_n$ следующего строения:



Полисульфид представляет собой твердое вещество от темно-коричневого до глубоко-черного цвета. Его коэффициент вулканизации равен 47,1. Это означает, что в 100 масс. ч. сульфида содержится 68 масс. ч. каучука и 32 масс. ч. серы, т. е. на 100 масс. ч. каучука приходится 47,1 масс. ч. серы.

В зависимости от технического назначения эбонита и требований, предъявляемых к его физическим свойствам, коэффициент вулканизации может изменяться от 30 до 47,1.

Для изготовления эбонита можно применять натуральный каучук всех сортов, но не содержащий механических включений, так как в эбонитовых изделиях вследствие их выкрашивания возможно образование пор, а следовательно, и снижение электрической прочности эбонита.

Для получения наиболее вязких вулканизатов, имеющих небольшую усадку, применяют каучуки с пластичностью 0,45—0,6. Обычно используют плантационные каучуки второго сорта, которые легко пластицируются. Смеси на основе таких каучуков обладают достаточной клейкостью и требуют введения меньших добавок пластификаторов в отличие от смесей на основе смокед-шитса.

Если эбонит должен быть особо вязким, к каучуку добавляют полиизобутилен [10—15% (масс.)].

Эбонит из натурального каучука обладает высокой механической прочностью, значительной вязкостью, хорошо поддается механической обработке (полируется), плотен и однороден; однако теплостойкость его ниже теплостойкости эбонитов из синтетических каучуков. Ниже приведены механические и диэлектрические свойства эбонитов из натурального каучука:

Прочность, МПа	
при растяжении	52,0—54,0
при изгибе	2,35
Твердость по Бринеллю, МПа	0,93
Объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$8{,}4 \cdot 10^{17}$
Диэлектрическая проницаемость (при 50 Гц)	2,9
Тангенс угла диэлектрических потерь (при 50 Гц)	0,0056

Эбониты с аналогичными свойствами могут быть получены на основе изопренового каучука.

Эбониты из бутадиен-стирольного каучука. Эбониты могут быть получены из бутадиен-стирольных каучуков с различным содержанием стирола. С увеличением содержаиия стирола физико-механические и диэлектрические свойства эбоиитов улучшаются. Более эффективно примеиение бутадиен-стирольного каучука марки СКС-50.

В эбонитовые смеси для получения технических изделий вводят до 35% (масс.) серы и до 2—2,5% (масс.) ускорителей вулканизации, в основиом дифенилгуанидин.

Эбонитовые смеси лучше всего изготавливать на вальцах. После смешения эбонитовые смеси выдерживают 24 ч. Эбонитовые смеси с жесткостью по Дефо 3—4 Н вполне удовлетворительно каландруются при низких температурах (30—35 °С).

Эбониты из бутадиен-стирольных каучуков более кислото-, влаго- и теплостойкие, чем эбониты из натуральиого каучука.

Эбоииты из бутадиен-нитрильного каучука. Эбониты из бутадиен-нитрильного каучука (СКН-26 и СКН-40) по сравиению с эбонитами на основе других каучуков более тепло- и маслостойки и обладают лучшими механическими, но худшими электроизоляционными свойствами:

	СКН-26	СКН-40
Прочность, МПа		
при растяжеиии	60,0—62,0	60,0—67,0
при изгибе	до 3,8	до 4,2
Твердость по Бринеллю, МПа	0,95	1,05
Объемное электрическое сопротивленне, Ом·м		
при содержаиии серы 24%	$2{,}6 \cdot 10^{13}$	$3{,}0 \cdot 10^{13}$
при содержании серы 26%	$5{,}4 \cdot 10^{13}$	$3{,}2 \cdot 10^{13}$
Диэлектрическая проиицаемость (при 50 Гц)		
при содержаиин серы 24%	4,0	4,2
прн содержании серы 26%	3,9	4,1
Тангенс угла диэлектрических потерь (при 50 Гц)		
прн содержании серы 24%	0,0014	0,0098
прн содержаиии серы 26%	0,0096	0,0093

При хранении эбонит обычио хорошо сохраняется в течение пяти лет, а часто много дольше; при этом никаких измеиенний в нем не наблюдается.

При длительном тепловом воздействнн прочность эбоиита снижается незначительно, но ломкость его увеличивается. При нагревании до 100 °С происходит разрушение эбонита и причем наибольшее под действием света и особенно ультрафиолетовых лучей. При этом вначале быстро изменяется окраска: обычный черный цвет эбонита переходит в неровный коричневый и даже зеленоватый. Процесс разрушения сопровождается выделением сероводорода, который ускоряется во влажном воздухе.

Качество эбонита определяют по следующим показателям — по условной прочности при растяжении, относительному удлинению, хрупкости, определяемой на маятниковом копре, сопротивлению срезу и статическому изгибу, температуростойкости, твердости, плотности, иногда сопротивлению продавливанию. Важнейшими показателями электрических свойств эбонита являются поверхностное и объемное электрическое сопротивления, тангенс угла диэлектрических потерь, электрическая прочность (пробивная напряженность электрического поля).

При использовании эбонита в химических производствах определяют его стойкость к действию той среды, в которой он будет эксплуатироваться.

Литература

Опенов Г. А., Шишков Н. Ф. «Каучук и резина», 1963, № 8, с. 48.
Богаевский А. П. и др. «Каучук и резина», 1964, № 1, с. 3.
Занемонец Н. А., Фогель В. И. «Каучук и резина», 1959, № 2, с. 26.
Грожан Е. М. и др. Резины и эбониты в антикоррозионной технике. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 68 с.

Глава 27

ПОРИСТЫЕ РЕЗИНЫ

Пористые резины обладают хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами. Такие резины применяют в автомобильной и химической промышленности, в холодильных устаиовках, в производстве изделий санитарии и гигиены, медицинских приборов, спортивных товаров, фильтров, а также в качестве амортизационных материалов, хорошо поглощающих удары, и для теплоизоляции.

В зависимости от способа получения и характера образующихся пор пористые резины подразделяют на следующие классы:

губчатые резины с крупными или мелкими открытыми (сообщающимися) порами — изготавливают вулканизацией резиновых смесей в прессах, в среде пара или воздуха. К этому же классу относятся пенистые резины, получаемые из латекса механическим вспениванием, вдуванием воздуха и др.;

однородные ячеистые резины с закрытыми (несообщающимися) порами — ячеистые резины — получают насыщением резиновой смеси газом или введением в нее газообразующих веществ.

Пористые резины изготовляют мягкими и твердыми (эбонитовые). Изготовление пористых резин является трудоемким процессом.

Свойства пористых резин зависят от характера пор (закрытые, открытые, смешанные), а также от степени пористости, т. е. размера пор, толщины их стенок, однородиости пор и занимаемого ими суммарного объема. Поэтому пористые резины оценивают по их структуре и плотности.

Поведение пористых резин при деформации полностью зависит от характера пор (рис. V.1). При сжатии пористой резины с закрытыми порами (кривая *1*) газ, заключенный в ячейках, оказывает значительное сопротивление сжатию.

Пористые резины с открытыми порами (кривая *3*) оказывают слабое сопротивление сжатию до момента, пока из ячеек ие будет вытеснен весь воздух. Дальнейшее их поведение зависит только от свойств самой резины. Пористые резины со смешанными порами (кривая *2*) занимают промежуточное положение.

Упругость пористой резины определяют по ее сжимаемости под действием определенной иагрузки или нагрузкой, соответствующей определенному сжатию.

Определение полезной упругости (эластичности) пористой резины проводят на маятниковом копре. Полезная упругость пористой резины определяется как отношение работы, возвращенной деформированным образцом, к работе, затраченной на эту деформацию при ударе.

Для определения амортизационной способности пористой резины испытуемый образец сжимают между параллельными плитами, одновременно ударяя по одной их них. При этом специальным прибором регистрируют на другой стороне плиты затухание колебаний, вызываемых ударами. Характер пор может быть определен по расходу воды, поглощаемой пористой резиной. Ячеистые резины с закрытыми порами практически не поглощают воду. Пористая резина с сообщающимися порами может быть полностью насыщена водой.

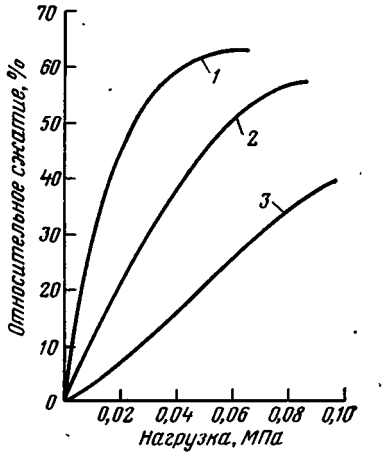


Рис. V.1. Влияние характера пор на деформацию пористых резин при сжатии:
1 — открытые поры; *2* — смешанные поры; *3* — закрытые поры.

РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ ГАЗОВ В КАУЧУКЕ И РЕЗИНЕ И ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ

Производство пористых резин из каучука основано на его способности абсорбировать газы и его газопроницаемости.

Растворимость абсорбированных газов в каучуке зависит от свойства газа, давления и температуры. Чем выше критическая температура газа, тем лучше он растворяется в каучуке, за исключением газообразных углеводородов. При повышении температуры растворимость газов сильно уменьшается; так, при повышении температуры от 20 до 100 °С растворимость большинства газов снижается в два раза; для двуокиси углерода — более чем в три раза. Растворение газов в каучуке — процесс экзотермический.

Газы образуют с каучуком истинные растворы. Поэтому растворимость газа может быть выражена коэффициентом абсорб-

ции*. Коэффициенты абсорбции некоторых газов натуральным каучуком (в $м^3/м^3$) приведены ниже:

Водород	0,010	Гелий	0,01
Кислород	0,070	Оксид углерода (II)	0,062
Азот	0,035	Метан	0,268
Оксид углерода (IV)	0,90	Этилеи	1,420
Аммиак	9,30	Сернистый ангидрид (необратимая абсорбция)	19,5

По закону Генри растворимость газа пропорциональна давлению.

Газопроницаемость.

При прохождении газа через каучук происходит его растворение и диффузия. Процесс диффузии газа через каучук отстает во времени от процесса растворения; это отставание зависит от скорости диффузии и толщины плеики (слоя каучука). Считают, что прохождение газа через каучук начинается с того момента, когда молекулы газа достигают противоположной поверхности пленки, хотя при этом еще не происходит полного насыщения полимера газом. Поэтому газопроницаемость всегда меньше растворимости, соответствующей равновесному состоянию.

Газопроницаемость пропорциональна разности парциальных давлений, обратно пропорциональна толщиие слоя и зависит от коэффициентов растворимости и диффузии; с повышением температуры она возрастает.

Объем газа ($м^3$), проходящий в 1 с через поверхность площадью 1 $м^2$ при толщине образца каучука 1 м при перепаде парциальных давлений 1 Па, называется удельной объемной газопроницаемостью $Г$ (или коэффициентом объемной проницаемости), которая определяется по формуле

$$Г = \frac{KA\Delta P}{l}$$

где K — коэффициент диффузии; A — коэффициент абсорбции (растворимость); ΔP — разность парциальных давлений газа; l — толщина пленки (образца каучука).

Удельная газопроницаемость в значительной степени зависит от природы и строения каучука. Ниже приведены ее значения [$Г \cdot 10^{17}$ $м^2/(с \cdot Па)$] для водорода и оксида углерода (IV) при прохождении их через полимеры:

	Водород	Оксид углерода (IV)
Креп светлый	37,4	99,6
Бутадиеи-стирольный СКС-30 АРК	30,5	94
Бутадиеи-нитрильный СКН-26	12,5	23,5
Полихлоропрен	10,3	19,5
Бутилкаучук	5,5	3,94
Поливинилхлорид	8,0	—
Полиизобутилен П-200	5,5	6
Тиокол ДА	1,0	3

* Коэффициентом абсорбции иазывают отношение объема абсорбироваиного газа к объему каучука при атмосферном давлении и температуре 25 °С.

При введении в смесь наполнителей, а также с увеличением содержания в ней связанной серы газопроницаемость резин большей частью понижается и существенно зависит от природы наполнителей и полимера.

ПОРООБРАЗУЮЩИЕ (ВСПЕНИВАЮЩИЕ) ВЕЩЕСТВА

Характер образующихся пор в значительной степени зависит от содержания и природы порообразующих веществ. Порообразующие вещества можно разделить на следующие группы:

вещества, способные улетучиваться при повышенной температуре (вода, спирты, бензол, толуол, ксилолы, бензин, амилацетат, четыреххлористый углерод, паральдегид, параформальдегид и др.);

вещества, взаимодействующие между собой с выделением газов (стеариновая, олеиновая, фталевая кислоты и мел; олеиновая кислота и металлический тонкодисперсный цинк, хлористый аммоний и азотистокислый натрий);

газы, растворимые в резиновой смеси под высоким давлением (в основном азот, двуокись углерода и иногда гелий, аргон, неон);

вещества, разлагающиеся с выделением газов.

На практике в качестве порообразователя применяют двууглекислый натрий, вводимый в резиновые смеси в количестве 10—15% (масс.); для улучшения порообразования в резиновые смеси добавляют 5—10% стеариновой или олеиновой кислоты.

Углекислый аммоний в смеси с двууглекислым аммонием, несмотря на нестабильность, также находит применение как порообразователь. Он способствует образованию в резине крупных пор; в резиновые смеси разрешается вводить 10—15% (масс.). Этот порообразователь можно добавлять в смеси, вулканизуемые в прессах или в среде горячего воздуха, но не в паровой среде.

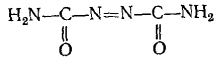
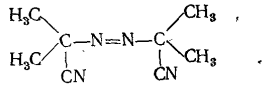
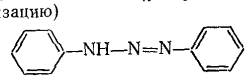
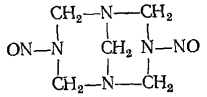
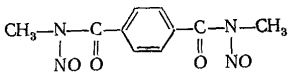
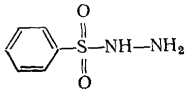
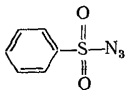
Азотистокислый натрий с хлористым аммонием или азотистокислый кальций с сернокислым аммонием более активны в присутствии воды; однако образующиеся при их взаимодействии натриевые соли вызывают потемнение резины. В настоящее время эти вещества применяют только при изготовлении полых изделий (мячей, спринцовок и других).

Для улучшения диспергирования таких порообразователей, как неорганические соли, их вводят в смеси в виде паст следующего состава: порообразователь, пластнфикатор, противостаритель, иногда ускоритель.

При изготовлении губчатых резин часто применяют адсорбенты — активированный уголь и другие вещества, которые облегчают диспергирование порообразователей в резиновой смеси.

В качестве порообразователей используют также различные органические вещества (порофоры), разлагающиеся с выделением газов. Значительное преимущество органических порообразователей (по сравнению с неорганическими) заключается в том,

Таблица V.2. **Характеристика органических порообразователей**

Порообразователи	Торговое обозначение	Газовое число, м³/кг	Плотность, кг/м³	Температура разложения, °С	Температура плавления, °С	Содержание в резине, %
Азодикарбоиамид (ускоряет вулканизацию) 	Азоформ А, порофор ЧХЗ-21, порофор АДС	0,23—0,27	1630	190	236	2—10
Азодибутиронитрил 	Азопропан ц, порофор ЧХЗ-57	0,136—0,150	1110	90—120	98	0,1—20
Диазоаминобензол (ускоряет вулканизацию) 	Азобензол А, порофор ДВ	0,114	1170	93—140	96	0,1—5
N,N′-динитрозопентаметилентетрамин 	Динитрозоамин, порофор ЧХЗ-18, хемпор, порофор DNO	0,22—0,24	1450	150—180	180	1—15
N,N′-динитрозо-N,N′-диметилтерефталамид (дезактивирует ускорители вулканизации) 	Динитрозамид МБ, порофор ДФ-3	0,179	1140	109	112—116	1,5—20
Бензолсульфогидразид (при серной вулканизации взаимодействует с перекисями) 	Гидразид СБ, порофор ЧХЗ-9, порофор ВН	0,115—0,130	1430	105	95—100	1—15
Бензолсульфазид 	Азид СБ, порофор ДФ-8	0,133	1350	160	Жидкость	2—8

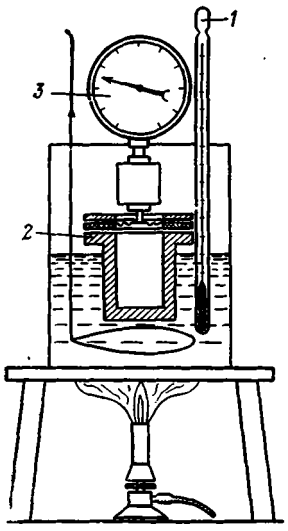
Примечание. Приведенные в таблице порообразователи используют практически для всех каучуков за исключением N,N′-динитрозо-N,N″-диметилтерефталамида, который применяют для полисилоксанов и полиуретанов.

что они обладают высоким газовым числом и хорошо диспергируются или растворяются в каучуках, что способствует получению изделий с равномерным распределением пор, имеют различные температуры разложения, что дает возможность использовать их при различных температурах вулканизации. Кроме того, при их применении сокращается продолжительность изготовления резиновых смесей. Многие органические порообразователи не оказывают отрицательного влияния на вулканизующую группу, а некоторые являются ускорителями вулканизации. Свойства органических порообразователей представлены в табл. V.2.

Объемное расширение резиновых смесей (вспенивание) и характер пор зависят от содержания введенного порообразователя. Так, в случае применения бензолсульфогидразида свойства губчатых резин изменяются следующим образом:

	Содержание бензолсульфогидразида, масс. ч.			
	0,5	1,0	2,0	4,0
Вспенивание, %	175	320	550	950
Характер пор	Очень мелкие	Мелкие	Средние	Крупные

Для определения относительной способности порообразователей к газообразованию применяют прибор, изображенный на рис. V.2.



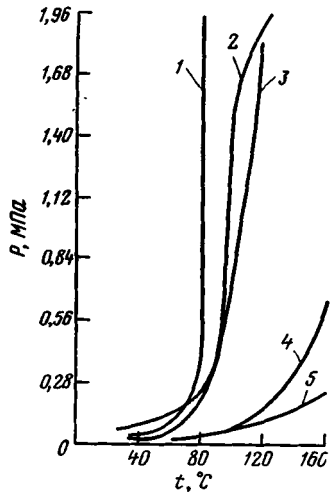


Рис. V.2. Прибор для определения способности порообразователей к газообразованию:
1 — термометр; *2* — стакан; *3* — манометр.

Рис. V.3. Газообразование *P* при разложении порообразующих веществ:
1 — азотистокислый натрий с хлористым аммонием; *2* — диазоаминобензол; *3* — углекислый аммоний; *4* — двууглекислый натрий; *5* — стеариновая кислота с мелом.

Прибор состоит из бомбы емкостью 200 мл с винтовым затвором, соединенным с манометром. В бомбу помещают 10 г порообразователя и нагревают в течение 2 ч при температуре 170 °С.

Результаты испытаний изображают графически (рис. V.3). Смесь азотистокислого натрия и хлористого аммония при температуре, близкой к 80 °С, разлагается со взрывом (давление более 7,0 МПа), диазоаминобензол бурно разлагается при 93 °С; наиболее умеренное газообразование характерно для бикарбоната натрия и стеариновой кислоты с мелом. Необходимо отметить, что при определенном содержании порообразователей в резиновой смеси на диаграммах появляется максимум давления. Следовательно, увеличивать содержание порообразователей не всегда эффективно вследствие усиления диффузии газа.

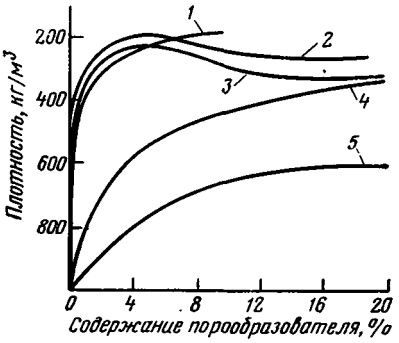


Рис. V.4. Зависимость плотности резины от содержания порообразователя:

1 — диазоаминобензол; *2* — углекислый аммоний; *3* — двууглекислый натрий; *4* — азотистокислый натрий с хлористым аммонием; *5* — стеариновая кислота с мелом.

На рис. V.4 показана зависимость плотности пористой резины от содержания порообразователя в резиновой смеси.

В производстве пористых резин часто применяют смешанные порообразователи (летучие вещества в смеси с газообразующими). При различных сочетаниях таких порообразователей можно получить пористые резины разной плотности.

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ РЕЗИН

При производстве пористых резин следует соблюдать определенные условия:

невулканизованная смесь должна быть достаточно пластичной; размер пор, а следовательно и плотность губки, является функцией пластичности; скорости порообразования (раздувания) и вулканизации должны быть согласованы. Наилучшие результаты получаются, если порообразование и вулканизация проходят замедленно, но не отстают друг от друга по времени. Если скорость раздувания отстает от скорости вулканизации, изделие получается мелкопористым, с толстой наружной стенкой; при отставании скорости вулканизации от скорости раздувания изделие получается с неравномерными большими порами и с очень тонкой наружной стенкой;

при порообразовании внутреннее давление должно быть больше наружного;

для улучшения теплопроводности пористых резин в смеси следует вводить теплопроводящие ингредиенты; вулканизацию таких резин лучше проводить в паровоздушной среде.

Характер пор в значительной степени зависит от содержания и свойств порообразователя, а также от условий вулканизации; в случае вулканизации при низких давлениях характер пор, т. е. образование закрытых или открытых пор или пор смешанного характера, зависит от вязкости резиновой смеси и от степени ее вулканизации к моменту начала порообразования.

Пластичность и состав резиновой смеси. Для пористых резин применяют каучук с пластичностью, близкой к состоянию текучести, для чего его подвергают пластикации. Губчатые резины обычно изготавливают из светлого крепа и смокед-шитса с пластичностью $\geqslant 0{,}6$, а также из мягких синтетических каучуков с пластичностью $\geqslant 0{,}4$.

При составлении рецептур пористых резин лучше использовать неактивные наполнители, такие как мел, литопон, барит; можно применять и технический углерод, но при этом получаются пористые резины средней плотности. Активные наполнители (усилители) затрудняют образование пор, так как в этом случае уменьшается пластичность резиновых смесей.

В качестве красящих веществ для пористых резин наиболее широкое распространение получили высокодисперсная окись железа, окись хрома и ультрамарин. Для окраски пористых резин можно использовать органические красители типа пигмеита оранжевого, так как они незначительно изменяют цвет при взаимодействии с порообразователями.

Наилучшими мягчителями для пористых резин являются фактисы, кумарон-инденовые смолы (мягкие) и нефтяные масла. Рекомендуемая пластичность резиновых смесей 0,4—0,7.

Пористые резины, особенно мягкие с открытыми порами, вследствие чрезвычайно большой поверхности легко подвержены старению, поэтому в них при изготовлении необходимо вводить противостарители. Содержание противостарителей в смесях для пористых резин должно быть в 2—3 раза больше, чем в обычных смесях. Для цветных пористых резин применяют неокрашивающие противостарители фенольного типа, а для черных технических губчатых резин фенил-β-нафталамин или N-фенил-N′-изопропил-*п*-фенилендиамин в сочетании с защитными восками.

При производстве пористых резин очень важно правильно выбрать ускоритель (в зависимости от условий вулканизации и требований к резинам). Желательно, чтобы ускоритель проявлял свою активность после образования пор, т. е. на первой стадии вулканизации, чтобы стенки пор не успевали осесть.

Кроме того ускоритель вулканизации должен быть химически инертен по отношению к порообразователю, не изменять окраски цветных пористых резин, не вызывать подвулканизацию смеси, а

также не оказывать отрицательного влияния на сопротивление вулканизатов старению.

Существует зависимость между критической температурой действия ускорителя и максимальным увеличением объема смеси. Установлено, что с повышением активиости ускорителя объем увеличивается менее значительно. Ускорители по-разному влияют на характер пор. Меняя ускорители, можно получать пористые резины, но различной плотности, твердости, с порами разного размера.

Вулканизация пористых резин. Пористые резины вулканизуют в прессах, автоклавах, котлах. Для получения пористой резины с замкнутыми порами сначала проводят частичную вулканизацию смеси под высоким давлением. При этом газы, образующиеся в результате разложения порообразователя, растворяются в смеси. При понижении давления происходит вспенивание резины, которую затем довулканизовывают при пониженном давлении или в формах с размером гнезд большим, чем при предварительной вулканизации.

При получении формовых изделий широко применяют метод «роста», в этом случае в пресс-форму закладывают меньший объем резиновой смеси с учетом ее расширения в процессе порообразоваиия и вулканизации. В этом случае характер пор будет зависеть от порообразователя, ускорителя вулканизацни и особенностей прогревания заготовок.

При производстве туалетной губки заготовки в виде пластин вулканизуют в котлах при повышенном давлении (0,4—0,5 МПа), затем давление снижают до 0,2 МПа, что приводит к образованию преимущественно сообщающихся пор. Для разрушения стенок несообщающихся пор вулканизованные изделия пропускают через зазор между валками вальцов или каландра, а затем губку разрезают на куски установленных размеров.

Разработаны способы непрерывной вулканизации губчатых профилей в расплавах солей и в псевдоожиженном слое. Полисилоксановые губки получают холодной радиационной вулканизацией при термическом вспенивании. Для изготовления губчатых резин, отличающихся повышенной атмосферостойкостью, масло- и бензостойкостью и негорючестью, применяют полихлоропрен. Губки из этилен-пропиленового каучука обладают повышенной озоностойкостью, а из полисилоксана — высокой теплостойкостью.

Ячеистые резины. К этому классу пористых резин относятся резины с замкнутыми порами, отличающиеся от пористых резин с сообщающимися порами повышенной упругостью, прочностью и теплоизоляционными свойствами.

Метод получения таких резин (метод «оназот») основан на насыщении резиновой смеси азотом при постоянной температуре (110—140 °С) под давлением около 30 МПа. Насыщение проводится в автоклавах высокого давления в течение 2—6 ч. При этом происходит частичная вулканизация резиновой смеси. Затем авто-

клав охлаждают и снижают давление до атмосферного, в результате чего происходит интенсивное порообразование. Ячеистые резины довулканнзовывают в прессе или в котле. Такие резины можно также получнть с помощью химическнх порообразователей, выделяющих прн разложении азот; к такнм порообразователям относятся диазоаминобензол, амилнитрит, смеси хлористого аммония и азотистокислого натрня и др. Этот способ получения очень прост и дает вполне удовлетворительные результаты.

Литература

Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичёв В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М., «Химия», 1976. 368 с.

Попов А. В. и др. Непрерывные методы изготовления неформовых профильных изделий. Технология и рецептура. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 67 с.

Химические добавки к полимерам. Справочник. М., «Химия», 1973. 272 с.

Энциклопедия полимеров. М., «Советская энциклопедия», т. 1, 1972, 1224 с.; т. 2, 1974, 1032 с.

Глава 28

СПЕЦИАЛЬНЫЕ РЕЗИНЫ

РЕНТГЕНОЗАЩИТНЫЕ РЕЗИНЫ

Рентгеновские лучи, применяемые для лечения некоторых болезней и исследоваиия человеческого организма, в больших дозах оказывают на него вредное действие. Для защиты от рентгеновских лучей используют специальные резины, в состав которых входят вещества, задерживающие эти лучи.

Проницаемость материалов зависит от длины волны рентгеновских лучей, от толщины слоя и химической природы вещества, через которое проходят эти лучи.

Любое вещество характеризуется массовым коэффициентом поглощения, обусловливающим поглощение лучей веществом массой, равной 1 г, при их прохождении через слой площадью 1 м^2. Коэффицнент поглощения монотонно возрастает с увеличеннем атомного номера элемента, но быстрее, чем атомный номер. Начная с сорок седьмого номера таблицы Менделеева, для некоторых элементов наблюдается отступление от этого правила — появляются скачки поглощения для некоторых длин волн.

Предложено несколько эмпирических формул для расчета массового коэффициента поглощения τ в зависимостн от атомного номера элемента Z и длины волны рентгеновских лучей. Наиболее часто расчеты проводят с использованием следующих зависнмостей:

$$\text{для } \lambda > \lambda_к \quad \tau = 0{,}004Z^{3{,}14}\lambda^{2{,}8}$$

$$\text{для } \lambda < \lambda_к \quad \tau = 0{,}0195Z^{3{,}58}\lambda^{2{,}8}$$

где λ — длина волны падающих рентгеновских лучей; $\lambda_к$ — длина волны, для которой характерен скачок поглощения.

Коэффициент поглощения для хнмнческого соединения равен сумме коэффициентов поглощения элементов, входящих в его состав.

Защитная мощность резнны по отношению к рентгеновским лучам зависит от объемного наполнения смеси нигредиентом, т. е. от толщины и состава слоя, через который будут проходить лучи, и от равномерности распределения нигредиента в каучуке.

Из применяемых в рентгенозащнтных резинах материалов, содержащих элементы с большим атомным номером, наиболее доступны тонкодисперсный металлический свинец н оксид свинца,

который легче, чем металлический свинец, диспергируется в каучуке. В качестве наполнителя также применяют барит — тонкодисперсиый сульфат бария. Коэффициент поглощения барита в 5—6 раз меньше коэффициента поглощения свинца, но в небольшой части спектра (0,2—0,32 Å), в которой расположен скачок поглощения для бария, поглощение рентгеновских лучей барнтом близко к поглощению их окисью свинца. Осажденный барит является тонкодисперсным матерналом и хорошо смешивается с каучуком. Плотность его значительно меньше плотностн оксида свинца и металлического свинца.

Для лучшего диспергирования оксида свинца и барита в каучуке в резиновую смесь вводят темный фактис.

Для некоторых рентгенозащитных резин применяют барит совместно с оксидом висмута.

Рентгенозащитные резины поглощают также гамма-лучи. Действие гамма-лучей на полимеры здесь не рассматривается.

За последнее время рентгенозащитные резины получили довольно широкое распространение, кроме того, появилась необходимость создания рентгеноконтрастных резин, обеспечивающих четкое визуальное наблюдеиие за положением зондов катетров и т. п. в организме в процессе проведення лечебной процедуры.

Учитывая токсичность глета, его применение как рентгеноконтрастного наполнителя в этих случаях недопустимо. Для этих целей используют соединения барня (сернокислый барий или углекислый барнй), пятисернистую сурьму и окись висмута.

Рентгенозащитные и рентгеноконтрастные нзделия выпускаются отечественной промышленностью.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ РЕЗИНЫ

В настоящее время возник большой интерес к электропроводящим резинам и пластикам, которые находят применение в промышленной технике, стронтельстве, сельском хозяйстве и домашнем быту. Вначале электропроводящие резины начали применять для предохранения от обледенения лопастей пропеллера и крыльев самолета и решения некоторых проблем, связанных с высотными полетами; впоследствии из таких резин стали изготавливать различные покрытия для полов и изделия, способные отводить в землю заряды статического электричества. Такне резины получили название аитистатических.

Электропроводящие резины выпускают как высокоэластичные, так и твердые (эбониты); изменяя их состав, можно получить резины, обладающие морозостойкимн, трудновоспламеняемыми и другими свойствамн.

Неполярные каучуки имеют удельное электрическое сопротивление порядка 10^{12}—10^{14} Ом·м, полярные намного меньше, для СКН-26, напрнмер, $5 \cdot 10^{8}$ Ом·м. При введении различных электропроводящих наполнителей: графнта, металлических порошков и технического углерода, имеющего развитую первичную структуру

(ацетиленового марки ТА-70), можно в значительной степени снизить удельное электрическое сопротивление каучуков и резин. С увеличением содержания наполнителя электрическое сопротивление резин уменьшается, стремясь к предельному значению — сопротивлению чистого наполнителя.

Электропроводящими обычно считают резины, имеющие удельное объемное сопротивление меньше 10^5 Ом·м. Резины с удельным объемным сопротивлением 10^2—10^5 Ом·м предназначены для отвода статических зарядов, а резины с удельным объемным сопротивлением меньше 10 Ом·м — для специальных целей.

Электрическое сопротивление резины измеряют обычно компенсационным методом, который по сравнению с другими позволяет исключить влияние контактного сопротивлеиия, так как в момент компенсации ток, проходящий через гальванометр, равен нулю.

Для измерения электрического сопротивления применяют образцы в виде полосок вулканизованной резины (размером 100××10×2 мм), которые помещают между электродами установки. После чего измеряют прибором разности потенциалов на тонкосъемных ножах U_x, и косвенно определяют силу тока, протекающего по цепи *1*. Зная падение напряжения U_0 на эталонном образце сопротивлеиием R_0, роль которого выполняет магазин сопротивлений КМС-6, рассчитывают сопротивление $R_x = U_x R_0 / U_0$ и удельное объемное электрическое сопротивление $\rho = R_x S / l$ (здесь l — длина образца; S — площадь сечения образца).

Существуют и другие способы измерения электрического сопротивления резин: при помощи омметра, моста Уитстона, по непосредственному отклонению амперметра и вольтметра.

Основным электропроводящим наполнителем для резиновых смесей, обеспечивающим их хорошие технологические свойства, является технический углерод марки ТА-70.

Ниже приведены значения удельного объемного электрического сопротивления (Ом·м) резин на основе различных каучуков в зависимости от содержания в них технического углерода марки ТА-70 (ацетиленовой сажи):

Содержание технического углерода ТА-70, масс. ч.

Каучук	10	30	50	70	90	120
СКС-30АРК	550	30	4	0,77	0,15	0,11
СКН-18	320	9,2	2,1	0,51	0,51	0,10
СКН-26	210	8,7	1,9	0,40	0,10	0,12
СКН-40	105	1,65	0,65	0,16	0,07	0,12
Хлоропреновый	100	1,2	0,67	0,18	0,01	0,09

Из этих данных следует, что резины на основе каучуков, содержащих значительное число полярных групп (СКН-40 и хлоропреновый), обладают большей электропроводностью по сравнению с резинами на основе менее полярных каучуков.

На электрическое сопротивление резин оказывают определенное влияние вулканизационные структуры.

Ниже приведены значения ρ_v (Ом·м) для электропроводящих резин, содержащих 50 масс. ч. технического углерода марки ТА-70 и различные ускорители, способствующие образованию моно-, ди- и полисульфидных связей:

	Тиурам	Меркаптобензтиазол	Дифенилгуанидин
СКС-30 АРК . .	0,47	0,29	0,36
СКН-40	0,41	0,15	0,37

Как можно заметить, смеси с тиурамом обладают повышенным сопротивлением. При взаимодействии тиурама с каучуком образуются малоподвижные жесткие моносульфидные связи, в результате чего снижается возможность образования электропроводящих цепочек технического углерода.

Смесь 3 масс. ч. тиурама с 1,5 масс. ч. цинковых, никелевых и сурьмяных солей анилида салициловой кислоты способствует резкому снижению электрического сопротивления вулканизатов. При значительном наполнении смесей техническим углеродом повышается жесткость сырых смесей. Для получения смесей, пригодных к технологической обработке, при высокой степени наполнения, содержание пластификатора в них не должно превышать 30—50 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. Однако с увеличением содержания пластификатора электрическое сопротивление несколько возрастает.

Изменяя состав смеси можно получать резины, обладающие одновременно электропроводностью и морозостойкостью. Такие резины предназначены для изготовления уплотнений затворов гидротехнических сооружений, расположенных в северных районах СССР. Электрический ток, проходя через уплотнения, нагревает их, что предотвращает обледенение.

Применение магнитного поля в момент формирования структуры позволило получить электропроводящие полимерные материалы, обладающие анизотропией электрических свойств. Такого рода материалы применяют в радиотехнической промышленности.

Электропроводящие резины находят широкое применение для отвода зарядов статического электричества, где они используются в качестве покрытий полов производственных помещений, операционных, рабочих столов и других объектов. На их основе могут быть получены многие резиновые технические изделия (транспортерные ленты, клиновые ремни, рукава, формовые детали и др.), обладающие антистатическими свойствами. Электропроводящие резины используют для комплектации медицинских аппаратов (наркозных аппаратов, резиновых электродов и других).

МАГНИТНЫЕ РЕЗИНЫ

Магнитные резины применяют в радиотехнической промышленности, электронной и вычислительной технике и других отраслях народного хозяйства. Они обладают свойствами, присущими по-

лупроводниковым магнитным материалам (керамическим ферритам), и резинам, т. е. магнитными и электроизоляционными свойствами, а также эластичностью, гибкостью, малой плотностью и вибростойкостью.

Преимуществом эластичных магнитных материалов по сравнению с твердыми является их способность перерабатываться в изделия сложной формы и повторять неровности контактирующих с ними поверхностей. Кроме того, при разрезании этих резин на куски любой формы их свойства не измеряются. Магнитные резины подразделяют на магнитномягкие (эластичные материалы, обладающие высокой магнитной проницаемостью и небольшой коэрцетивной силой — остаточной намагниченностью при отсутствии магнитного поля) и магнитнотвердые (эластичные материалы с большой остаточной индукцией и коэрцетивной силой), которые могут использоваться как постоянные магниты.

Магнитные свойства резин зависят от магнитных свойств содержащихся в них наполнителей. Наилучшими наполнителями, обеспечивающими получение резин с высокими диэлектрическими показателями и хорошими магнитными свойствами, являются ферриты — синтетические оксидные ферромагнитные полупроводники, представляющие собой двойные или тройные окислы, образуемые окисью железа Fe_2O_3 с некоторыми окислами двухвалентных металлов. Они могут быть получены прессованием и обжигом механической смеси окислов или термическим разложением твердой смеси солей, полученных выпариванием из водного раствора или совместным осаждением.

Для получения магнитномягких резин применяют ферритовые порошки, основными характеристиками которых являются — химический состав, удельная поверхность частиц, гранулометрический состав, удельная намагниченность порошка, статическая магнитная проницаемость, коэрцетивная сила (табл. V.3)

Таблица V.3. **Состав и свойства ферритовых наполнителей никельцинкового 600НН и 200НН и марганец-цинкового 6000НМ для магнитномягких резин**

Состав и свойства	Размер частиц ферритовых наполнителей, мкм				
	600НН			2000НН	6000НМ
	До 100	До 2	До 0,2	До 100	До 100
Химический состав, % (масс.)					
Fe_2O_3	66	66	66	66	66
ZnO	22	22	22	22	22
NiO или MnO	12	12	12	12	12
Удельная поверхность, $м^2/г$ . .	0,14	0,56	2,50	0,14	0,14
Удельная намагниченность насыщения 10^4, $т \cdot м^3/Мг$ . . .	61,7	61,7	48,8	60,0	60,0

Для получения магнитнотвердых резин в качестве наполнителей широко применяют порошки феррита бария, основными характеристиками которого являются — химический состав, удельная поверхность частиц, остаточная индукция, коэрцетивная сила, магнитная энергия. Так, для порошка феррита бария, состоящего из 85% Fe_2O_3 и 15% BaO, эти свойства изменяются следующим образом:

Удельная поверхность, $м^2/г$	Остаточная индукция, Т (тесла)	Коэрцетивная сила 10^{-3}, А/м	Магнитная энергия $1 \cdot 10^{-3}$, ТА/м
0,33	0,150	86,4	4,1
0,54	0,150	96,0	4,6
1,14	0,100	56,0	1,8

Все ферритовые порошки довольно грубодисперсны и не обладают усиливающими свойствами. При введении более 40% (масс.) этих порошков в резиновые смеси на основе кристаллизующихся каучуков резко снижаются прочностные свойства и относительное удлинение резин. Для резин на основе некристаллизующихся каучуков характерно уменьшение относительного удлинения, при этом прочностные свойства практически не изменяются. С уменьшением размера частиц ферритовых наполнителей для магнитномягких резин наблюдается уменьшение магнитной проницаемости. Для повышения магнитной проницаемости необходимо применять грубодисперсные наполнители с удельной поверхностью 0,14—0,5 $м^2/г$.

Природа полимера оказывает незначительное влияние на магнитные свойства резин. Магнитная проницаемость магнитномягких резин сильно возрастает при увеличении содержания наполнителя свыше 60—80% (масс.), но незначительно изменяется от температуры. При введении в смеси наполнителей более 45% (объемн.) получаются магнитномягкие резины с эластичностью по упругому отскоку, равной 15—30%, магнитной проницаемостью больше 10 (при коэрцетивной силе около 10^2 А/м) и удельным электрическим сопротивлением бо́льшим 10^6 Ом·м. Для магнитномягких резин характерна специфическая зависимость магнитной проницаемости от частоты электромагнитного поля. В области некоторых частот наблюдаются магнитные потери, причем чем выше магнитная проницаемость резин, тем меньше частота, при которой наблюдается максимум магнитных потерь (обычно в диапазоне 10^2—10^4 МГц). Магнитномягкие резины широко используют в радиотехнике, телевидении, технике связи, в запоминающих устройствах ЭВМ.

Магнитнотвердые резины применяют как эластичные магниты. Коэрцетивная сила и магнитная энергия этих резин зависят от размеров частиц наполнителя и увеличиваются при увеличении его содержания. Наилучший комплекс магнитных свойств обеспечивается при использовании наполнителя с удельной поверхностью 0,5 $м^2/г$ в количестве 90—92% (масс.). Магнитнотвердые резины на основе натурального каучука, содержащие феррит ба-

рия с удельной поверхностью 0,54 м²/г, имеют коэрцетивную силу $96 \cdot 10^3$ А/м. При этом прочность резин при растяжении составляет 4,3 МПа, а относительное удлинение достигает 30%.

Литература

Гуль В. Е. и др. Электропроводящие полимерные материалы. М., «Химия», 1968. 248 с.

Журавлев В. С., Гефтер П. Л. Расчет допустимого значения электрического сопротивления резиновых антистатических изделий. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 57 с.

Журавлев В. С., Корнев А. Е., Гуль В. Е. В кн.: Статическое электричество в полимерах. Л., «Химия», 1968, с. 74—78.

Корнев А. Е., Блинов А. А., Журавлев В. С. «Производство шин, РТИ и АТИ», 1969, № 10, с. 5.

Алексеев А. Г., Корнев А. Е. Эластичные магнитные материалы. М., «Химия», 1976. 200 с.

Глава 29

ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ (ГЕРМЕТИКИ)

Герметизирующие материалы (герметики) представляют собой группу полимерных композиций от жидкотекучей до пастообразной консистенции, предназначенных для герметизации и защиты отдельных деталей, узлов и целых конструкций различной конфигурации из металла, стекла, дерева, бетона и других материалов от атмосферного воздействия, воздействия высоких и низких температур и агрессивных сред.

В качестве исходного сырья для приготовления герметиков наиболее широко применяют синтетические каучуки, смолы и их смеси. Известны также герметики на основе природных материалов. К ним относятся битумы, каменноугольные смолы, олифы и другие, которые, как правило, не обладают всем комплексом положительных свойств, характерных для синтетических герметиков.

В настоящей главе рассматриваются герметики только на основе синтетических каучуков или синтетических каучуков с небольшими добавками синтетических и природных смол.

В зависимости от природы исходного полимера герметики на основе синтетических каучуков подразделяют на две основные группы: невысыхающие и вулканизующиеся.

Невысыхающие герметики представляют собой термопластичные материалы, которые при нагревании размягчаются и переходят при определенной температуре в вязкотекучее состояние. С понижением температуры они восстанавливают свои первоначальные свойства независимо от числа циклов нагревания и охлаждения. Эти герметики применяют в различного рода разъемных соединениях или соединениях, подвергающихся периодическому демонтажу, так как в течение всего периода эксплуатации они находятся в пластическом состоянии.

Примером термопластичных герметиков являются герметики на основе полиизобутилена, бутил- и хлорбутилкаучуков, этилен-пропиленового каучука или их смесей.

Вулканизующиеся герметики представляют собой термореактивные материалы, которые под воздействием тепла или специальных химических агентов, вводимых непосредственно перед употреблением, претерпевают необратимые физико-химические изменения, т. е. вулканизуются. После вулканизации на обрабаты-

ваемой поверхности образуется монолитное эластичное, резиноподобное покрытие, обеспечивающее герметичность конструкций неразъемных соединений. К эластичным герметикам относятся герметики на основе жидких тиоколов, нанрита, низкомолекулярного кремнийорганического каучука СКТН, низкомолекулярных карбоксилсодержащих каучуков (преимущественно дивинилнитрильных) различных фторсополимеров и других.

По условиям вулканизации герметики подразделяют на самовулканизующиеся (вулканизующиеся при температуре 15—30 °С) н вулканизующиеся при повышенной температуре (70—150 °С). При использовании самовулканизующихся герметиков исключается необходимость применения специального оборудования для их нагревания, что особенно удобно прн герметизации изделий больших габаритов.

В зависимости от числа компонентов, вводимых в состав герметиков, их подразделяют на две группы.

1. Однокомпонентные, которые сразу после получения с завода-изготовителя могут прнменяться потребителем. Они обладают длительной (3—6 месяцев) или практически неограниченной жизнеспособностью.

2. Многокомпоиентные, состоящие из двух, трех н более компонентов, смешиваемых непосредственно перед употреблением. Жизнеспособность таких герметиков в приготовленном состоянии ограничена (1—20 ч). Основным компонентом в этом случае является герметизирующая паста, состоящая из полимера, наполнителя и некоторых другнх добавок; другими компоиентами являются: вулканизующая паста, ускоритель, замедлитель н другие.

Однокомпонентными могут быть не только невысыхающие герметики, но и вулканизующиеся, содержащие вулканизующий агент, проявляющий активность лишь в присутствии кислорода или влаги воздуха.

По теплостойкости герметики делятся на: иетеплостойкие (до 70 °С); средней теплостойкости (до 130—150 °С) и теплостойкие (от 200 °С и выше).

В зависимости от консистенции и метода нанесения герметики классифицнруют следующим образом.

На заливочные или литьевые (иначе компаунды). Компауиды обладают текучестью, обусловленной наличием в них жидких компонеитов.

На кистевые, которые наносят кистью; этн герметики получаются чаще всего при добавлении определениого количества соответствующего растворителя.

На шпательные, их наносят различными шпателями (лопатками, шприцами с профильной головкой разлнчного сечения, ножами, стамесками, мастерками).

Герметизирующие материалы на основе синтетических каучуков широко применяют в авиации для герметизации бензобаков и топливных отсеков, фюзеляжей, воздуховодов и кабин; в судо-

строении для уплотнения и коиопачения палубных швов, транцев и скобяных частей, стекол илюминаторов, различиых корпусных конструкций (переборок, надстроек, выгородок, трубопроводов различного назиачения, штуцерных соединений маслопроводов и т. д.); в строительной технике для герметизации остекленения и стыков в крупноблочном и панельном строительстве, в стеновых навесных панелях общественных и административных зданий, для уплотнения швов цементно-бетонных шоссейных дорог и взлетно-посадочных аэродромных полос и др.; в радиоэлектронике и электротехнике для защиты различных прнборов, датчиков, разъемов от воздействия паров, влаги, чужеродных веществ в условиях вибрации и колебання температуры; в антикоррозионной технике для защиты химнческой аппаратуры и других конструкций от воздействия агрессивных сред — кислот, щелочей, масел и атмосферных воздействий; в машиностроении для герметизации различных болтовых, сварных, заклепочных, фланцевых н резьбовых соединений; автомобилестроении для уплотнения ветровых оконных стекол, бензобаков.

Областн применения герметиков непрерывно расширяются.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ГЕРМЕТИКАМ И МЕТОДЫ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

К герметикам предъявляют в основном следующие требования. Они должны обеспечнвать надежную герметизацию при рабочих температурах в соответствующей среде (воздухе, воде, масле, бензине и др.); обладать хорошей адгезией к герметизируемой поверхности (не менее 1500—2500 Н/м при отслаивании);

удовлетворительными механическими свойствами (обеспечивать прочность покрытий при растяжении не менее 1,0—1,5 МПа и иметь относительное удлинение не менее 100—150%); иметь небольшую плотность; быть доступнымн н нетоксичными, легко обрабатываться любымн способами — заливкой, кистью, пульверизацией, шпателем, шприцем и другнми, т. е. быть технологичными.

Кроме того, они должны обладать специфическимн свойствами, такими как диэлектрнческие, бензо-, масло-, топливо-, водо-, атмосферостойкость и другими.

В герметиках сочетаются свойства, присущие и клеям. Как резины они обладают определенной эластичностью и прочностью и характеризуются такимн показателями, как прочность при растяжении, относительное и остаточное удлинение, твердость, сопротивление раздиру, температура хрупкостн н др.

Как клеи герметики обладают низкой вязкостью и адгезией к черным и цветным металлам, минеральному н органическому стеклу, дереву, бетону, пластикам и резинам.

К герметикам предъявляются менее жесткие требоваиия, чем к резинам, по относительному удлинению и прочности и менее жесткие, чем к клеям, по адгезии. При полном отсутствин илн

при недостаточной адгезии герметика к поверхности могут применяться адгезионные клеевые подслои.

Принцип составления рецептур герметиков на основе синтетических каучуков аналогичен принципу составления рецептур резиновых смесей.

Так как в качестве исходного сырья для герметиков чаще всего применяют различные низкомолекулярные жидкие каучуки (молекулярная масса 1000—20000), прочность ненаполненных смесей незначительная. Поэтому в такие смеси необходимо вводить усиливающие наполнители — технический углерод различных марок, коллоидную кремнекислоту, двуокись титана, осажденный мел, каолин, асбест, оксид цинка, фторид и силикат кальция и другие добавки.

Так, для герметиков на основе жидкого тиокола более эффективно применять технический углерод марки ПМ-15, двуокись титана и мел: для кремнийорганических — двуокись титана, коллоидную кремнекислоту и оксид цинка; для полиизобутиленовых — асбест, оксид цинка и мел; для герметиков на основе фторсополимеров — фториды и силикаты кальция, двуокись титана.

Для придания герметизирующим материалам адгезионных свойств в них вводят различные природные и синтетические смолы:

канифоль, эпоксидные смолы (для полиизобутилена) и эпоксидные, фенолоформальдегидные, полиэфирные, кумароно-инденовые смолы (для жидких тиоколов).

В качестве вулканизующих агентов для герметиков в зависимости от типа каучука применяют различные по своей химической природе продукты:

для жидких тиоколов — двуокись свинца и марганца, гидроперекись изопропилбензола, перекись водорода, оксимы, диизоцианаты, амины и другие;

для силоксановых каучуков — металлоорганические соединения (чаще оловоорганические) и кремнийорганические амины;

для фторсополимеров — органические перекиси, амины и их соли, диизоцианаты.

Применяются также специальные ускорители вулканизации. Пластификаторы вводят в герметизирующие материалы на основе синтетических каучуков редко, так как их присутствие отрицательно влияет на адгезию.

Другие ингредиенты вводят в герметики в зависимости от требований, предъявляемых к их специфическим свойствам.

Невысыхающие и вулканизующиеся герметики на основе высокомолекулярных фторсополимеров изготавливают аналогично клеям. Сначала на вальцах или в резиносмесителе готовят резиновую смесь, а затем в клеемешалке или закрытом смесителе проводят окончательное смешение резиновой смеси с так называемым расплавом (в случае приготовления невысыхающих герметиков) или с растворителями (в случае приготовления вулканизую-

щихся герметиков). Расплав представляет собой смесь пластификаторов.

Герметики на основе полиизобутилеиа. Полиизобутилен применяют в производстве невысыхающих герметиков. Такие герметики представляют собой высоконаполненные смеси на основе полиизобутилена различных марок. Содержание полнмера в них незначительно (5—15%). В качестве наполнителей используют асбест, мел, цинковые белила, литопон, каолин.

Для придания смесям более жидкой консистенции в замазки вводят различные масла (12—25%) нефтяного происхождения (ПН-6, приборное МВП, автол, вазелиновое, вакуумное, веретеиное, цилиндровое и другие), а для придання клейкостн — канифоль, эпоксндную смолу. Полиизобутиленовые герметики нетеплостойки; они эксплуатируются при температурах от —50 до 70 °С При действни высокнх температур онн вначале размягчаются, а затем становятся хрупкнмн и растрескиваются. При работе с герметиками их предварительно прогревают до 30—50 °С.

Близкими по свойствам и по применению являются герметнки на основе бутил-, хлорбутилкаучука и этилен-пропиленовых каучуков.

Герметики на основе жидкого тиокола. Герметики на осиове жидкого тиокола получили самое широкое распространение благодаря ценным свойствам, которыми они обладают как в сыром, так и вулканизованном виде. В исходном состоянии тиоколовые герметики имеют вязкотекучую или пастообразную консистенцию, что предопределяет легкость нанесения их любыми способамн (шпателем, шприцем, кистью, заливкой и т. д.). При этом переход из вязкого пластического состояния в эластическое резнноподобное происходит при 15—30 °С практнчески без усадки. В вулканизованном виде тиоколовые герметики отлично противостоят воздействию бензина, топлив, масел, а также световому и озонному старению, обладают высокой газонепроницаемостью и сохраняют эластичность при температурах от —60 до 130—150 °С (кратковременно до 175 °С). Тиоколовые герметикн отлично сопротивляются тепловому и раднационному старению и стойкн к действию воды, слабых кислот, щелочей н растворнтелей. При использовании специальных добавок можно получнть герметикн с удовлетворительными диэлектрнческими свойствами, т. е. с удельным поверхностным сопротивлением 10^8—10^{10} Ом·м и тангеисом угла диэлектрических потерь 0,01—0,005.

Вулканнзаты на основе жндкого тиокола обладают неудовлетворнтельной адгезией к различным поверхностям, поэтому их крепят к другим материалам с помощью промежуточных клеевых подслоев, либо в герметики вводят адгезивы.

В качестве адгезнонных клеевых подслоев чаще всего применяют самовулканизующиеся полихлоропреновые клеи. Как адгезионные присадки в состав тиоколовых герметиков добавляют в основном эпоксидные и фенолформальдегидные смолы.

Герметики на основе жидкого тиокола комплектуются, как правило, из двух или трех компонентов: основной герметизирующей пасты, вулканизующей пасты и ускорителя, которые смешивают непосредственно перед употреблением; их жизнеспособность не превышает 2—8 ч.

Жизнеспособность тиоколовых герметиков зависит от температуры и относительной влажностн окружающей среды, от содержания и активности вулканизующего агента и ускорителя. Прн повышении температуры и относительной влажности уменьшается продолжительность вулканизацин. Полный процесс вулканизацин тиоколовых герметиков прн 18—30 °С длится в течение 5—10 суток (окончание процесса определяют по оптнмуму механических свойств и набуханию в бензоле). Превращение герметика в резиноподобный эластнчный матернал с удовлетворительными механическимн свойствами происходит прн тех же температурах в течение 1—2 суток. Для уменьшения продолжительности вулканизации герметики прогревают при температуре не выше 80 °С в течение определенного временн.

В промышленности однокомпонентные герметики на основе жидкого тиокола не нашли широкого применения, так как их вулканизация происходит в течение 30 суток и более, а полученные вулканизаты обладают низкими механическимн показателями по сравнению с многокомпонентными. Однако, их преимуществом перед последними является неограннченная жизнеспособность.

Возможно полученне пористых тиоколовых герметиков вспениванием их при температурах (70—130 °С) или 18—23 °С. В первом случае получаются материалы облегченного типа плотностью 700—1100 кг/м³, во втором случае — еще более легкие плотностью 250—600 кг/м³. Вспенивание происходит в присутствии органических порообразователей либо вследствие их разложения при повышенной температуре или химического взаимодействия с жидким тиоколом при 18—23 °С.

Герметики на основе жидкого тиокола являются наиболее распространенными.

Герметики на основе фторкаучуков. Герметики на основе фторкаучуков представляют собой двухкомпонентные композиции. Первым и основным компонентом является раствор резиновой смеси в органическом растворителе, чаще всего в циклогексаноне нли метилэтилкетоне. Концентрация раствора может быть различной (40—80%) в зависимости от назначения герметика. Вторым компонентом является вулканизующий агент.

В качестве наполнителей в резнновую смесь вводят двуокись титана, фторид кальция, коллондную кремнийкнслоту, как вулканизующие агенты— амины (полиэтнленполиамин) и их функциональные производные, как акцепторы фтористого водорода — оксид цннка и оксид магния.

Герметики на основе фторкаучуков обладают высокими теплостойкостью и стойкостью к действию агрессивных сред. Они

стойки к воздействию воздуха, топлива и его паров в течение длительного времени при 200—250 °С и кратковременно стойки при 300 °С.

К недостаткам герметиков на основе фторкаучуков можно отнести: плохие технологические свойства, необходимость применения растворителя и проведения ступенчатого режима вулканизации при 130—150 °С, значительная усадка, невысокие адгезия к металлам и морозостойкость (минус 30—40 °С). Для получения пастообразной или вязкотекучей консистенции герметики растворяют в большом количестве растворителя. Поэтому фторорганические герметики применяют только для поверхностной герметизации, так как их приходится наносить в несколько слоев с последующей сушкой каждого слоя при повышенной температуре, что создает определенные неудобства и трудности.

Для усиления адгезии к металлам герметики крепят через специальные клеевые подслои.

Герметики специального назначения применяют для герметизации топливных отсеков и баков, кабин сверхзвуковых самолетов, в электронной технике и электродвигателях.

Герметики на основе силоксановых каучуков. Полисилоксановые герметики на основе низкомолекулярных каучуков подобны герметикам на основе жидкого тиокола — они вулканизуются при температуре 18—23 °С без усадки, эластичны в широком диапазоне температур, исключительно стойки к действию света, озона, кислорода и другим факторам старения, водостойки. Они значительно превосходят тиоколовые герметики по теплостойкости (сохраняют исходные свойства даже при температурах 250—300 °С) и диэлектрическим свойствам, но обладают более низкими стойкостью к топливам, маслам и агрессивным средам и предназначаются только для герметизации конструкций, работающих в контакте с воздухом и влагой.

Полисилоксановые герметики комплектуют, как правило, из двух компонентов: основной герметизирующей пасты и катализатора вулканизации (оловоорганических соединений, растворенных в тетраэтоксисилане).

Вулканизация кремнийорганических герметиков осуществляется в течение 1—2 суток; при повышении температуры продолжительность процесса сокращается.

Широко применяют также однокомпонентные герметики, по свойствам они практически не отличаются от двухкомпонентных. Кремнийорганические герметики более пластичны и поэтому они легче подвергаются обработке шприцеванием, чем тиоколовые. Адгезия герметиков к металлам и другим материалам обеспечивается, в основном, за счет применения специальных подслоев холодного или горячего отверждения.

Полисилоксановые герметики можно наносить шпателем, шприцем, обволакиванием или заливкой изделий в формах вручную.

На основе жидких полисилоксанов можно получать пеногерметики. Пеногерметики в исходном состоянии представляют собой вязкотекучие композиции с хорошими заливочными свойствами. Термостойкость и эластичность пеногерметиков обусловлены химической природой кремнийорганического полимера. Образование пористой структуры происходит вследствие взаимодействия исходных компонентов (18—23 °С) в присутствии оловоорганических соединений. Плотность пеногерметиков в зависимости от их состава изменяется от 400 до 700 кг/м^3. Пеногерметики обладают высокими диэлектрическими свойствами, стабильными при действии высоких температур и влаги; хорошими теплоизоляционными характеристиками, что позволяет применять их в качестве теплоизоляционных материалов. Диэлектрические свойства полисилоксановых герметиков: удельное поверхностное сопротивление — 10^{12} Ом·м; тангенс угла диэлектрических потерь — 0,008—0,005.

Теплотопливостойкие вулканизующиеся герметики получают на основе жидких фторсилоксановых каучуков.

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ГЕРМЕТИКОВ

Определение жизнеспособности. Под жизнеспособностью понимают время, в течение которого герметик можно нанести на поверхность, хорошо размазать шпателем, а при разведении растворителем нанести кистью.

По принятой в настоящее время методике жизнеспособность герметиков определяют следующим образом. Приготовленную массу герметика размазывают шпателем на металлической, стеклянной или какой-либо другой пластинке, предварительно обезжиренной бензином или ацетоном. Жизнеспособность определяют через каждые 30 мин, при температуре 15—30 °С.

Определение вязкости. В зависимости от консистенции вязкость герметиков определяют различными методами.

Вязкость жидких герметиков (по аналогии с клеями) измеряют в основном по методу истечения, а пастообразных — на приборах, принцип действия которых основан на погружении иглы, конуса, шара или какого-либо другого тела в испытуемый материал (пластометры, пенетрометры, конусы погружения и др.).

По аналогии с резинами механические показатели вулканизованных герметиков определяют стандартными методами, для чего готовят образцы в специальных открытых или закрытых формах.

Литература

Смыслова Р. А. Герметики на основе жидкого тиокола. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 84 с.

Смыслова Р. А., Котлярова С. В. Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков. М., «Химия», 1976. 72 с.

Лабутин А. Л., Федорова Н. С., Монахова К. С. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе жидких каучуков. Л., «Химия», 1966, с. 87—152.

Смыслова Р. А. Герметики невысыхающего типа. Темат. обзор. Сер. «Производство РТИ и АТИ». М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 52 с.

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЕДИНИЦАМИ ИЗМЕРЕНИЯ СИ И ЕДИНИЦАМИ ДРУГИХ СИСТЕМ И ВНЕСИСТЕМНЫМИ ЕДИНИЦАМИ

Длина

1 Å = 0,1 нм = $1 \cdot 10^{-10}$ м

Объем

1 л = $1 \cdot 10^{-3}$ м^3

Плотность

1 г/см^3 = 1000 кг/м^3

Сила (сила тяжести, вес)

1 кгс = 9,8067 Н $\approx$ 10Н

1 дин = $1 \cdot 10^{-5}$ Н

Давление

1 кгс/см^2 = 98066,5 Па $\approx$ 0,1 МПа

1 мм рт. ст. = 133,322 Па $\approx$ 133,3 Па

1 дин/см^2 = 0,1 Па

Работа и энергия

1 кВт·ч = $3,6 \cdot 10^6$ Дж = 3,6 МДж

1 кгс·м = 9,8067 Дж $\approx$ 10 Дж

Мощность

1 кгс·м/с = 9,8067 Вт $\approx$ 10 Вт

Динамическая вязкость

1 П = 0,1 Па·с

1 кгс·с/м^2 = 9,8067 Па·с $\approx$ 10 Па·с

Кинематическая вязкость

1 Ст = $1 \cdot 10^{-4}$ м^2/с

1 сСт = 1 мм^2/с

Поверхностное натяжение

1 дин/см = $1 \cdot 10^{-3}$ Н/м = $1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2

1 кгс/м = 9,8067 Н/м = 9,8067 Дж/м^2 $\approx$ 10 Н/м $\approx$ 10 Дж/м^2

Сопротивление раздиру

1 кгс/см = 10^2 кгс/м = 980,67 Н/м

Количество теплоты, внутренняя энергия

1 кал (межд.) $\approx$ 4,19 Дж

1 ккал (межд.) $\approx$ 4,19 кДж

Удельная массовая теплоемкость

1 ккал/(кг·°С) $\approx$ 4,19 кДж/(кг·К)

Теплопроводность

1 кал/(с·см·°С) $\approx$ 0,42 кВт/(м·К)

1 ккал/(ч·м·°С) $\approx$ 1,2 Вт/(м·К)

Газопроницаемость (объемная)

1 см^2/(с·кгс/см^2) $\approx$ 10^{-9} м^2/(с·Па)

Газопроницаемость (массовая)

1 г/(с·см·кгс/см^2) $\approx$ 10^{-6} кг/(с·м·Па)

Коэффициент диффузии

1 см^2/с = 10^{-4} м^2/с

Коэффициент растворимости

1 см^3/(см^3·кгс/см^2) $\approx$ 10^{-5} м^3/(м^3·Па)

Доза излучения

1 рад = 0,01 Дж/кг

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абразивный изиос см. Изиос
Автоклав-прессы 404
Автоматические весы 293
Адгезия 26, 75, 78
Акрилатные каучуки 98—100
Активатор(ы)
  вулканизации латексных смесей 468
  — резиновых смесей 14, 95, 143, 144, 164, 192—194, 237
  пластикации 143
  регенерации резины 474
Альдегидамины 186, 187
Альтернантные сополимеры 39, 40
  транс-бутадиена и пропилена 70
Амины 204—212
  вторичные 206—211
  первичные 206
  продукты конденсации аминов с альдегидами или ацетоном 210—212
Амплитуда
  деформации 219
  напряжения 32
Анизотропия резин 356, 365
Антиагломераторы 89
Антиадгезивы 237
Антикоагуляторы 465
Антиозонанты 223—225
Антирады 226
Армирующие материалы 13
Аутогезия 26
Аэросил см. Коллоидная кремнекислота
Барит 261
Бентонит 261
Биуретовые связи 127, 129
Блок-сополимеры 39, 121 сл.
Бомбировка валков каландров 348
Бутадиен 72
Бутадиен-(метил)винилпиридиновые каучуки 79—81
Бутадиен-нитрильные каучуки 72—76
  вулканизация 74
  карбоксилатные каучуки см. Карбоксилатные каучуки
  свойства 73
  — вулканизатов 74, 75
  состав и структура 72, 73
Бутадиеновые каучуки 58—62
  вулканизация 60, 61
  карбоксилатные см. Карбоксилатные каучуки
  свойства 59—61
  — вулканизатов 61, 62
  структура 58, 59
Бутадиен-стирольные каучуки 62—68
  вулканизация 67, 68
  карбоксилатные см. Карбоксилатные каучуки
  наполненные 66
  свойства 64—66
  — вулканизатов 68
  состав и структура 62—64
Бутадиен-стирольные смолы 139, 140
Бутилакрилатные каучуки 100
Бутилкаучук 92—96
  вулканизация 94—96
  свойства 93, 94

Бутилкаучук
— вулканизатов 96
структура 92

Вазелиновое масло 59
Вальцевание 105
Вальцуемость 60
Вальцы 308—313
Варочная камера 400
Вискозиметр ротационный 21, 22, 24
Волокна 13
Восстанавливаемость 20
Время начала подвулканизации 24
Вулкаметры 24, 25, 151
Вулканизаторы
барабанные 407, 408
индивидуальные 401, 402
тоннельные 407
Вулканизационная сетка 14, 27, 148
Вулканизация 14, 18, 146—152, 168, 379—413
в автоклав-прессах 404
в аппаратах непрерывного действия 406
в воздушной среде 390
давление 385
длинномерных изделий 401
в индивидуальных вулканизаторах 399
ионизирующими излучениями 162
кинетика 150
кинетические кривые 148—151
в котлах 386
определение скорости и оптимума 150, 151
оптимальное время 24, 26
оптимум см. Оптимум вулканизации
открытым способом 389
в паро-воздушной среде 390, 391
в паровой среде 388, 389
перекисями 156—158
плоских изделий 407
в поле токов высокой частоты 412, 413
в прессах 391
в расплаве солей 412
Вулканизация
режим 384
серой 155
скорость 24, 26
смолами 159
среда 384, 385
в тальке 389
температура 385
температурный коэффициент 151
теории 146, 147
в ткани 389, 390
толстостенных изделий 383
в формах 406
эбонитовых смесей 488
Вулканизуемость 18, 24
Вулканизующие вещества 14, 52, 56, 143, 148, 152 сл., 160—163
— системы 190, 191
для латексных смесей 468
для эбонитовых смесей 486
Высокоэластичность 10
Выцветание
пластификаторов 236
серы 155
ускорителей 171
Вязкость по Муни 22, 23, 52, 65, 73, 89, 105

Газопроницаемость 93, 99, 102, 103, 113, 493—495
Герметики 510—513
вязкость 517
на основе жидкого тиокола 514
— — полиизобутилена 514
— — силоксановых каучуков 516
— — фторкаучуков 515
Гипс 262
Гистерезис 31, 32, 150
Гистерезисные потери 31—33
Гранулирование 313—316
Грануляторы 313, 314
Грнт 257
Гуанидины 184—186
Гудроны 231
Гуттаперча 49, 50

Декристаллизация каучуков 13, 302
Деструкция каучуков 38, 51, 59, 65, 73, 299
Деформация
амплитуда 32, 33
работа 30, 31
Диатомит 261
Дибензтиазолилдисульфид 67
2,6-Ди-*трет*-бутил-4-метилфенол 55
Диметилсилоксановые каучуки см. Кремнийорганические жидкие каучуки
Динамическая выносливость см. Усталостная выносливость
Динамическая усталость см. Утомление
Динитрозосоединения 160
Диспергаторы 66, 143, 465
Диспергирование ингредиентов 14, 464
— наполнителей 252, 253
— ускорителей 72
Дисперсность наполнителей 242 сл.
Дитиокарбаматы 172—175
Дитиолы 160
Дифенилгуанидин 67
2,4-Дифенилметандиизоцианат 126
Дициклопентадиен 88
Дозаторы автоматические 293
— объемные 294
Дозирование материалов 286
Домены 122
Дублирование каландрованных листов 364

Желатинизация латекса 465, 471, 472
Желатинизирующие вещества 465
Жесткость по Дефо 20, 23, 65, 73
Жидкие каучуки 15, 83, 125—134
Жирные кислоты 236, 237

Загустители 465
Замедлители подвулканизации 143, 164, 192, 194—196
Зернистый эффект 357

Ингредиенты смесей 11—13
латексных 464—469
резиновых 143—261
эбонитовых 486—488
Износ (истирание) 34
Износостойкость 34, 75
Изопреновый каучук 54—62
вулканизация 56
свойства 55, 56
— вулканизатов 56—58
структура и состав 54
Изопропилкарбоксиметилметакрилат 79
Индекс пластичности 51, 52
Ионное отложение 470
Истираемость 34

Каландрование 14, 65, 345—366
дефекты 365
оборудование 352—354 см. также Каландры
температура 355, 357
Каландровый эффект 353, 356, 365
Каландры 347 сл.
классификация 347
параметры 347
производительность 346
пуск в работу 350, 352
регулирование зазора между валками 349, 350
температура поверхности валков 350
Канифоль 235
Каолин 260, 261
Карбоксилатные каучуки 76—79
Каркасность 65
Каучук(и) 12, 36 сл.
аморфные 72, 76, 89
выпускная форма 278
гранулирование 313—316
маслонаполненные 66, 89
общего назначения 54 сл., 68 сл.
пластикация см. Пластикация каучука
свойства 17—26
специального назначения 72 сл.
структура 37 сл.

Каучук(и)
термопластикация 304
характеристики 40, 41
— теплофизические 380, 381
хранение 275—279
Киноварь 271
Клеемешалки 437—439
Клей 15, 430—445
изготовление 436—439
лейкоиат 453
на основе изоцианатов 452, 453
— — каучука (ОВ)
бутадиен-нитрильного 441
натурального 440
силоксановых 455
хлорированных 453
хлоропреновых 441, 456
свойства 434, 435
специальный 452
из термопрена 451
ФЭН-1 455
хранение 436
88 и 88Н 456, 457
Клейкость 18, 26, 65, 74, 90, 91, 124
Когезионная прочность смесей 53, 55, 56, 65
Когезионный износ см. Износ
Когезия 26
Коллоидная кремнекислота 263—265
Кольцевой модуль 320
Константа притяжения 38
Конфекция изделий 26
Коэффициент
абсорбции 493, 494
вулканизации 489
газопроницаемости 93, 94
динамической выносливости 33
морозостойкости 29
теплоотдачи 382
теплостойкости 29
трения 10, 34, 61
Красители органические 271—272
Кремнийорганические каучуки 132—134
Крепление резины к металлам 446—456
к тканям 446, 457
Кристаллизация
Кристаллизация
каучуков 40, 50, 55, 59, 82, 110, 302
серы 155
Ксантогенаты 186

Лак 272
Латекс(ы) 14, 78, 81
коагуляция 44—46, 141
концентраты натурального латекса 463
концентрирование 44
применение 470, 471
свойства 461—463
синтетические 461, 464
способы переработки 469
стабилизация 44, 45
формование изделий 15
Лигнин 267
Литиевое устройство 423
Литопон 269, 271
Литьевые
машины (агрегаты) 416, 419
плунжерные 420, 421
производительность 427
темп работы 426, 427
шнековые 422, 423
шнек-плунжерные 423—425
формы 419, 420, 425, 426
Литье под давлением 415 сл., 429
оборудование 419 сл.
поведение резиновых смесей 417, 418

Мазуты 231
Маканне 470
Масла непредельные растительные жидкие, 236
Масштабный фактор 28
Мел 258—260
Модуль
внутреннего трения 32
высокоэластичности 27, 30, 147, 148
динамический 32, 33
условно-равновесный 28

Модуль
Юнга 30
Мягкость 19
Мягчители 231 сл., 468, 473

Набухание 148—151
Нагар 397
Наирит см. Хлоропреновые каучуки
Наполнение 241 сл.
Наполнители 53, 55, 56, 60, 143, 241—267
латексных смесей 469
неорганические 258—266
органические 266, 267
технический углерод см. Технический углерод
эбонитовых смесей 487
Напряжения 27, 28, 32, 147, 150, 152, 202
Натуральный каучук 43—53
вулканизация 52
латекс 44 сл.
окисление 278
пластикация 298
светлый креп 46, 47
свойства 50—52
— вулканизатов 53
смокед-шитс 45, 46, 278
состав и структура 47—49
1,5-Нафтилендиизоцианат 126
Неопрен см. Хлоропреновые каучуки
Нефтяные масла 232, 233
Нитрил акриловой кислоты 72
Нитрозокаучуки 108, 109

Обкладка тканей резиновой смесью 358—363
Облой 420
Озоностойкость 222
Окисление каучуков и резин 198—202
Оксид магния 265
— титана 269
— цинка 266
Олеиновая кислота 236
Олигодиендиолы 131, 132
Олигомеры 125 сл.
с концевыми функциональными группами 131, 132
Олигоэфиракрилаты 239
Оптимум
вулканизации 149—151, 169
наполнения 242
Основания Шиффа 161
Охры 271

Паидусы 275
Параметр растворимости 38
каучуков 51, 53, 59, 64, 72, 84, 89, 93, 102, 105, 128
компонентов резиновых смесей 228
пластификатора 229
растворителей 431
Парафины 233, 234
Патрикеева—Малинза эффект 28
Пемза 262
Перевулканизация 149, 150, 190 см. также Реверсия вулканизации
Перекиси органические 156—158
Петролатум 233
Пигменты 267—271
белые 268, 269
голубой 272
желтые 271
зеленые 271, 272
красные 269—271
оранжевый 272
синий 271, 272
Пластикация 41, 51, 73, 94, 98, 295—316
на вальцах 298, 308—313
в закрытых резиносмесителях 308
механизм 295—299
в присутствии химических пластификаторов 299—304
продолжительность 312
в различных средах 298
«размалывающая» 312
способы 304
температурный режим 312
термопластикация 297, 298, 304
в червячных машинах 305—308
эффект 299

Пластики 137—141
Пластификаторы 55, 143, 227—240
выбор 239
синтетнческие 237, 238
химические 299 см. также Ускорители пластнкации
эбоинтовых смесей 488
Пластнфикация 227 сл.
Пластичиость 18—20, 51, 55, 59 сл., 295 сл.
Пластометр(ы) 19
с переменной нагрузкой 20, 21
сжимающий 19
Уоллеса 52
Плато
вулканизации 149, 168, 169
Платформы погрузочные см. Рампы
Плотность энергии когезии 38
Поверхиостно-активные вещества 437
Подвулканизация (преждевременная вулкаиизация) 18, 26, 67, 73, 78
Ползучесть 28
Полнбутаднен 39
Поливинилхлорид 140, 141
Полидиметилсилоксан-α,ω-диолы см. Кремнийорганические каучуки
Полиизобутилеи 96—98
Полимеры
деформация 17
определение 37
параметры 38
свойства 39 сл.
силазановые 116
термостойкость 37
характеристики 40, 41
энергия связей 37
Полиорганоборсилоксаны 116
Полиорганокобальтсилоксаны 116
Полипентенамеры 69, 70
Полистирол 139
Полисульфндные каучуки 102, 103
Полиэтилен 137—139
Порообразующне вещества 495—499
Преполимеры 127—129
Пресс вулканизацнонный 391—399
Прессование 14, 391—399
Пресс-формы
коиструкция 391—393
обогрев 395, 396
Прием матерналов 274
жндких 282
легкоплавких 283
Приспособления закаточные 353
Промазка тканей 363, 364
Прорезиинвание тканей клеями 442—444
Противостарители 41, 55, 59, 92, 143, 202—226
аддитивиость действия 216
синергизм 217
Прочность вулканизатов 147 сл.

Равновесный модуль см. Модуль высокоэластичности
Развеска материалов 293
Рампы 275
Растворимость газов в каучуке 493, 494
Растворители для резиновых клеев 430—434
Реверсия вулканизации 26, 149, 190
Регенерат 473, 478
Регенерация
резиины 473—480
методы 475—478
Редоксайд 450
Резины 10 сл., 274 сл.
магнитные 506—509
огнестойкие 482—484
пористые 492—502
различного назначения 481 сл.
рентгенозащитные 503, 504
твердые см. Эбонит
тропикостойкие 484, 485
электропроводящие 504—506
ячеистые 501
Резиновая смесь 13, 14, 337 сл.
вулканизация см. также Вулканизация
вязкость 253
гранулирование 313
для изготовлеиия клеев 436, 437
каландрование 345 сл. см. также

Резиновая смесь
Каландрование
клейкость 155 см. также Клейкость
листование 355, 356
литьевая способность 417, 418
ненаполненные 144
обкладка тканей 258—363
охлаждение 342
очистка 343
пластичность 254 см. также Пластичность
подвулканизация 254
приготовление 317 сл.
промазка тканей 363, 364
рецептура 41, 144
свойства 17—26
смешение см. Смешение
стандартная 41, 52, 56, 60, 61, 67, 74, 78, 85, 90
степень усадки 396
формование 14 см. также Формование резиновых смесей
Резиносмесители
непрерывного действия 340—342
периодического действия 325—337
степень заполнения 330, 331
Реометр вибрационный (Монсанто) 25, 151, 321
Рубракс (нефтяной битум) 231, 232

Салицилаль медн 160
Светостабилизаторы 220, 221
Сенсибилизаторы 162
Сера 152—156
Серум 43, 44
Силандиолы 109
Силикаты кальция и алюминия 265
Силоксановые каучуки 109—117
вулканизация 112
с гетероатомами в цепи 115—117
свойства 110—112
— вулканизатов 113
Система дозирования материалов
автоматическая 286, 287
полуавтоматическая 290—293
Склады 275, 276, 279
Сливкоотделение 44, 463
Смачивающие вещества 465
Смеситель
Бенбери 325, 326
Интермикс 336, 337
Трансфермикс 341
Смешение 13, 15, 52, 56, 59, 65, 73, 89, 98
на вальцах 321—325
вращающийся запас 321
в закрытых резиносмесителях 325—340
механизм 317—319
в резиносмесителях непрерывного действия 340, 341
тепловой эффект 228
Смола(ы)
инден-кумароновые 234
каменноугольные 234
сосновая 236
стирольно-инденовые 235
Совмещение каучуков 53, 55, 60, 62, 66, 75, 91, 98, 135—142
и пластиков 135—142
и пластификаторов 228, 229, 237
и растворителей 431
Совулканизация 91, 94
Сольвент-нафта 431
Сополимеры
бутилакрилата с НАК 98
винилиденфторида с трихлорфторэтиленом, гексафторпропиленом, перфторметилвиниловым эфиром 104
трифторнитрозометана и тетрафторэтилена 108
хлоропрена с мономерами 83
эпихлоргидрина и окиси пропилена 101
этилакрилата, этоксиэтилакрилата и β-хлорэтилметакрилата 98, 99
Стабилизаторы 465
Стабилизация
каучука 48, 54
латекса 44, 45
форполимера 127
серы 155

Старение 198—202
атмосферное 225
под действием ионизирующих излучений 225
— — света 220
озонное 221—225
тепловое 217—219
Стеариновая кислота 67, 236
Степень
кристаллизации 40
набухания 148
разветвленности 40, 60
стереорегулярности 39
сульфидности 166
сшивания 147, 148, 166
Стереорегулярные полимеры 38, 39, 54
Стереоспецифическая полимеризация 38, 54
Стойкость к подвулканизации 26, 168
Структурирование 38, 48, 51, 94, 128, 150, 156, 162
Сульфенамиды 181—184
Сульфицирующий комплекс 166
Сурьма сернистая 269

Тальк 262
Твердость 30
Температура
кристаллизации 40
критического действия ускорителей 167, 169
стеклования 40
хрупкости 75
Теплоносители 382
Термопластичность 18, 25, 65
Термопрен 451
Термоструктурирование 73
Термоэластопласты 56, 121—134
ионные 78
Тетрагидропиримидинтионы 189
Технический углерод 12, 66, 245—258
влияние на свойства смесей 253 сл.
гранулирование 251
дисперсность 248 сл.
масляное число 249
плотность 250
структурность 247 сл.
Тиазолы 179—181
Тиоколы. см. Полисульфидные каучуки
Тиомочевины производные 187—189
Титановые белила 269
Тиурамсульфиды 176—179
Ткани прокладочные 365, 366
2,4-Толуилендиизоцианат 126
Транспортирование материалов 284, 285
Трение резин 34
Триазинтионы 189

Ультраускорители 172
Уоллеса пластометр 52
Упругость резины полезная 31
Уретановые каучуки 126—131
Усиление каучуков 242 сл.
Ускорители
вулканизации латексных смесей 468
— резиновых смесей 52 сл., 143, 164 сл.
выбор 191
свойства 171, 172
системы 169, 170
— эбонитовых смесей 486, 487
пластикации 51, 229
Усталостная выносливость 33
Усталостный износ см. Износ
Утомление резин при деформациях 32, 219—220

Фактисы 236
Фенил-β-нафтиламин 55, 59, 64, 72
Фенолформальдегидные смолы 158—160
Фенолы замещенные 212—216
Форматоры-вулканизаторы 402, 403
Формование
изделий 415, 428, 429
резиновых смесей 344—378
Форполимеры 127
Фторид кальция 266

Фторкаучуки 103—108
вулканизация 106, 107
свойства 105, 106
— вулканизатов 107, 108
Фторсилоксановые каучуки 114

Хемосил 454
Хладотекучесть 60
Хлоропрен 81
Хлоропреновые каучуки 81
вулканизация 84, 85
свойства 83, 84
— вулканизатов 85—87
строение и структура 80
Хлорсульфированный полиэтилен 117—119
вулканизация 118
свойства 117
— вулканизатов 119
Хранение материалов 275—284

Церезины 233, 234
Цианалкилсилоксановые каучуки 115
Цинк сернистый 269

Червяк 367, 368, 373
Червячные машины 369—375

Шприц-автомат 429
Шприцевание 14, 65, 366—375

Эбонит 53, 147, 236, 486—491
из бутадиен-нитрильного каучука 490
из бутадиен-стирольного каучука 490
из натурального каучука 488
пигменты для окраски 260
Эбонитовые смеси 486, 488
Эластическое восстановление 18, 20—23, 55, 65, 74
Эластичность 31, 148
Эмульгаторы 63, 72, 73, 465
Эпихлоргидриновые каучуки 100—102
Этиленпропиленовые каучуки 87
вулканизация 90, 91
свойства 89, 90
— вулканизатов 91, 92
структура 87—89
Этилентиомочевина 187
Этилиденнорборнен 88
Этилкарбоксибутилметакрилат 79
Эфиры фосфористой кислоты 216

ФЕДОР ФЕДОРОВИЧ КОШЕЛЕВ,
АНАТОЛИЙ ЕФИМОВИЧ КОРНЕВ,
АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ БУКАНОВ

ОБЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕЗИНЫ

Редакторы Маршавина Н. Л., Молитвина Н. С.
Технический редактор Вознесенская Р. М.
Художник Рахманова Л. С.
Художественный редактор Носов Н. В.
Корректор Лазуткина Л. В.

ИБ № 315

Сдано в наб. 19.12.77. Подп. к печ. 17.4.78 Т-07663. Формат бумаги 60×90¹/₁₆.
Бумага тип. № 2. Гарн. лит., печать высокая. Усл. печ. л. 33.
Уч.-изд. л. 35,52. Тираж 13000 экз. Зак. 2397. Цена 1 р. 60 к. Изд. № 1275.

Издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва 113105, Нагатинская ул., д. 1.