

А.В. Омашева, К.А. Севостьянова

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК
НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-
НИТРИЛЬНЫХ
КАУЧУКОВ**

**Караганда
2018**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАРАГАНДИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АКАДЕМИКА Е.А. БУКЕТОВА

А.В. Омашева, К.А. Севостьянова

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК
НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-
НИТРИЛЬНЫХ**

КАУЧУКОВ

Монография

Караганда
2018

УДК 678

ББК 35.72 О-52

О 57

Рекомендовано решением Ученого совета Карагандинского государственного университета им. академика Е. А. Букетова

Рецензенты

Животова Т.С., Ученый секретарь Института органического синтеза и углехимии РК д.х.н., профессор;
Никольский С.Н., профессор кафедры физической и аналитической химии КарГУ им. Е.А.Букетова, д.х.н.

О-57 Омашева А.В. Исследование различных добавок на свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков: **монография/ А.В. Омашева, К.А. Севостьянова.** - Караганда: ТОО «Типография Арко» 2018. - 147с.

ISBN 978-601-204 452-2

В монографии обобщены сравнительная характеристика каучуков специального назначения, общие представления о процессе вулканизации, способы борьбы со старением данного вида материала, т.е. подбор оптимальной вулканизационной системы, синтез наполнителя и пластификатора для резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

Для научных работников, преподавателей, докторантов, магистрантов и студентов вузов.

УДК 678

ББК 35.72 0-52

ISBN 978-601-204 452-2

© Омашева А.В.,
Севостьянова К.А., 2018

Введение

Производство резинотехнических изделий – это неотъемлемая часть предприятий химического комплекса промышленности. Сегодня промышленность резинотехнических изделий производит продукции достаточно большого спектра и назначения: как формовые, так и неформовые резинотехнические изделия, резинотканевые изделия, а также резинотехнические изделия из пористых резин, транспортные ленты, ремни, рукава (гибкие трубопроводы), РТИ для вакуумных систем, для сельскохозяйственной техники, авиации, для медицинских целей, для геофизического оборудования и многое другое.

Свойства синтетических каучуков определяют их области применения. Создание рецептуры резинотехнического изделия сопровождается подбором различных видов каучуков, наполнителей, мягчителей и др. Правильное сочетание всех компонентов в рецептуре позволяет получить резинотехническое изделие с заданными свойствами.

Распространённым приемом целенаправленного регулирования структуры бутадиен-нитрильных каучуков является введение усиливающих наполнителей различной природы, среди которых важное место занимают коллоидные кремнекислоты в силу лучшей, по сравнению с техническим углеродом, экологичности и возможности обеспечения высокого уровня технических и специфических свойств изделий, а также введение пластификаторов.

Целью данной монографии является изучение оптимальной рецептуры резин на основе бутадиен-нитрильного каучука двух марок (БНКС-18 АМН и БНКС-28 АМН) с применением каменноугольной смолы полукоксования в качестве мягчителя и кремнекислотного

наполнителя, синтезированного на основе отхода Карагандинского кремниевого завода. Большое количество ценных продуктов можно получить из различных фракций каменноугольной смолы путем их глубокой переработки, однако было принято решение внедрение данного продукта в состав резиновой смеси без фракционирования. Предполагалось, что введение данной смолы в резиновую смесь улучшает кинетику процесса вулканизации и физико-механические свойства конечного продукта.

В монографии рассматриваются физико-химические свойства и применение каучуков специального назначения, способы получения кремнеземного наполнителя на основе жидкого стекла, а так же влияние различных наполнителей и пластификаторов на свойства бутадиен-нитрильных каучуков.

Монография предназначена для широкого круга читателей, интересующихся областями применения каучуков специального назначения в резинотехнической промышленности.

Глава 1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАУЧУКОВ

1.1 Каучуки специального назначения: характеристика и применение

В настоящее время на рынке присутствует большое разнообразие каучуков по физико-механическим свойствам и характеристикам. Их можно подразделить на два крупных сегмента: каучуки общего назначения и каучуки специального назначения [1].

Целый ряд событий повлиял на изобретение синтетического каучука: индустриальная революция, прогресс в машиностроении, две мировые войны, растущий спрос на каучук и дефицит натурального каучука спровоцировали мировой спрос на эластомеры. Синтетические каучуки стали необходимой альтернативой натуральному каучуку и придали дополнительные свойства изделиям.

Каучуки специального назначения применяются в резинотехнической промышленности в гораздо меньших количествах по сравнению с каучуками общего назначения. Области применения каучуков общего назначения и специального назначения также имеют различия. Свойства синтетических каучуков определяют их области применения. Создание рецептуры резинотехнического изделия сопровождается подбором различных видов каучуков, наполнителей, мягчителей и др. Правильное сочетание всех компонентов в рецептуре позволяет получить резинотехническое изделие с заданными свойствами [2].

Каучуки специального назначения применяется главным образом в производстве изделий, отличающихся какими-либо особыми техническими свойствами (маслостойкостью, теплостойкостью, особо высокой

газонепроницаемостью), которые не могут быть обеспечены каучуками общего назначения. К этой группе каучуков относятся дивинил-нитрильные, полисульфидные, силоксановые, дивинил-метилвинилпиридиновые, фторсодержащие, хлоропреновые и бутилкаучуки [3]. Хлоропреновые каучуки, в связи с ростом масштаба их производства и дальнейшим снижением их себестоимости, находят все большее применение в качестве каучуков общего назначения, так как наряду со специальными свойствами они обладают также высокой эластичностью.

Изопреновый каучук СКИ-3 - продукт каталитической полимеризации изопрена в растворе - 1,4-цисполимер изопрена. СКИ-3 близок по структуре, ряду технологических и физических свойств к натуральному каучуку, но характеризуется более низкой когезионной прочностью и клейкостью резиновых смесей на его основе. В то же время смеси из СКИ-3 имеют более высокую текучесть, что облегчает их переработку формованием и литьем под давлением. По эластическим свойствам СКИ-3 превосходит большую часть известных ныне СК и практически равноценен НК. Изопреновый каучук выпускают двух типов: с пластичностью 0,30-0,40 и 0,41-0,50. Кроме того, выпускают изопреновый каучук пищевой СКИ-3п, СКИ-3с - для цветных изделий, СКИ-ЗНТП - для светлых тонкостенных изделий и др. Изопреновые каучуки применяются в производстве конвейерных лент, формовых изделий, губчатых медицинских и других изделий.

Бутадиеновый каучук стереорегулярный (СКД) получают полимеризацией бутадиена-1,3 (дивинила) в растворе в присутствии комплексного металлорганического катализатора. Отечественная промышленность выпускает СКД I и II групп, различающиеся по пластичности, а также СКДМ - маслonaполненный, с содержанием масла от 16 до 25 ч. (по

массе), СКДП - содержащий 9-10% пиперилена. СКД обладает высокими морозостойкостью (температура хрупкости-110-115°C) и сопротивлением истиранию (24-30 пмЗ/Дж). Резиновые смеси на основе СКД плохо перерабатываются экструзией и каландрованием. Для улучшения этих свойств, к СКД добавляют НК и СКИ-3. Наиболее часто используют СКД и СКИ-3 в соотношениях 30:70, 40:60 и 50:50. Маслонаполненный СКД обладает лучшими пластоэластическими свойствами, а вулканизаты на его основе - комплексом улучшенных физико-механических свойств. Смеси на основе СКД характеризуются низкой клейкостью. СКД уступает НК по прочности вулканизатов.

Натрийбутадиеновые каучуки (СКБ), получаемые при полимеризации бутадиена в массе в присутствии металлического натрия, в последние годы утратили свое первостепенное значение. Их постепенно заменяют бутадиенстирольными и другими каучуками. СКБ еще используют для изготовления пористых и эбонитовых изделий, диэлектрических резин (СКБЗЗ-40РД), резиновых изделий, соприкасающихся с пищевыми продуктами (СКБ40РЩ), технических пластин и трубок различного назначения и т. п. С целью замены СКБ в последние годы организовано производство нового 1,2-бутадиенового каучука марки СКБ-СР.

Бутадиенстирольные (СКС) и бутадиенметилстирольные (СКМС) каучуки эмульсионной полимеризации вырабатывают в широком ассортименте и большом объеме. Это объясняется сравнительно простой технологией, относительной доступностью исходных мономеров (бутадиена и стирола) и высокими физико-механическими свойствами этих каучуков. Шире стали применять СКС и СКМС - маслонаполненные каучуки, не требующие термопластизации. Резины на основе бутадиенстирольных и бутадиенметилстирольных

каучуков имеют высокое сопротивление истиранию (60-69 пмЗ/Дж в стандартных смесях). По этому показателю из каучуков общего назначения они уступают только СКД. СКС и СКМС широко применяются в производстве конвейерных лент для обкладочных резин, различных РТИ. Выпускаются специальные марки морозостойких каучуков с пониженным содержанием стирола или метилстирола: СКС-Ю, СКМС-10 и СКС-10-1. Проводятся работы по созданию бутадиенстирольных каучуков с улучшенными свойствами. Промышленный интерес представляет ДССК, получаемый полимеризацией в растворе. В производстве формовых изделий (игрушек, пластин, прокладок, спортивных товаров и т. д.) испытывают бутадиенстирольные термоэласто-пласты, которые при низких температурах обладают свойствами каучуков, а при высоких температурах - свойствами термопластов.

Бутадиеннитрильный каучук (СКН) - основной тип маслобензостойкого каучука, широко применяемого при изготовлении очень большого ассортимента РТИ. Промышленность РТИ применяет следующие типы каучуков: СКН-18, СКН-18М, СКН-26, СКН-26М, СКН-40М, СКН-40Т, СКН-18РВДМ, СКН-26РВДМ. В настоящее время разработаны новые типы бутадиеннитрильных каучуков. К ним относятся: каучук с большим содержанием акрилонитрила, мягкого типа, получаемый с нетоксичным эмульгатором, - СКН-50СМ; модифицированный поливинилхлоридом - СКН-18ПВХ и др. Использование новых типов бутадиеннитрильных каучуков обеспечивает возможность изготовления РТИ с новыми ценными техническими свойствами, а в ряде случаев достигается значительное улучшение технологических свойств смесей. Хлоропреновый каучук - наирит - это продукт эмульсионной полимеризации хлоропрена. Наличие атомов хлора (около 40% по массе)

придает каучуку ряд особых свойств (масло-, бензо-, озоностойкость, негорючесть, повышенную теплостойкость), определяющих специфику его применения. Это единственный диеновый полимер, основная часть молекулярных звеньев которого находится в 1,4-трансконфигурации. Высокая регулярность молекулярных звеньев в сочетании с их гибкостью сообщает каучуку способность кристаллизоваться при растяжении. Это обеспечивает его вулканизатам высокую прочность. Хлоропреновый каучук способен кристаллизоваться и при хранении (максимальная скорость кристаллизации при температурах от -5°C до $+5^{\circ}\text{C}$), что снижает морозостойкость вулканизатов на его основе. Выпускаемые хлоропреновые каучуки могут быть разделены на две основные группы: модифицированные серой и модифицированные меркаптанами.

К первой группе относятся наирит СР-50, наирит СР-100, наирит КР-50, которые содержат серу в молекулярной цепи, менее регулярны и имеют сравнительно невысокую скорость кристаллизации. Ко второй группе относятся наирит П, наирит НП, наирит ПНК, наирит НЕ. Они не содержат серы в молекулярной цепи, более регулярны и кристаллизуются с большей скоростью. Высокая гибкость молекулярных цепей хлоропреновых каучуков в сочетании с теплостойкостью сообщает вулканизатам на их основе отличные динамические свойства. Наириты применяются в производстве клиновых ремней, формовой и неформовой техники, рукавов, лент и других РТИ. Резины на основе наирита с успехом используют для обкладки химической аппаратуры, подвергающейся действию щелочей, растворов солей и других агрессивных сред. Промышленностью выпускаются и жидкие наириты - сополимеры хлоропрена со стиролом, акрилонитрилом и 1,3-дихлорбутадиеном, которые используют для

антикоррозионных и защитных покрытий. Освоено производство наиритов новых марок - ДФ, ДКР, ДН и др.

Бутилкаучук (БК) получают из изобутилена с 0,6-3,0% изопрена низкотемпературной каталитической сополимеризацией. В зависимости от относительной молекулярной массы и насыщенности отечественной промышленностью выпускаются бутилкаучуки марок БК-1030Т, БК-1040Т, БК-1050Т, БК-1645Т, Б-2045Т, Б-2045Н и др. Основным физическим свойством БК является необычно высокая газо- и влагопроницаемость. Бутилкаучук широко применяют как каучук общего и специального назначения. В производстве РТИ из БК изготавливают паропроводные рукава, конвейерные ленты и резиновые технические детали, от которых требуются повышенные тепло-, паро-, озono- и химическая стойкость. БК применяют для изготовления электроизоляционных резин, различных прорезиненных тканей и обкладки химической аппаратуры. Резины из БК используются в деталях доильных аппаратов и в пищевой промышленности.

Бромбутилкаучук (ББК) получается в результате введения брома различными методами в полимерную молекулу бутилкаучука. Физико-механические свойства и скорость вулканизации его зависят от количества введенного брома. ББК обладает в отличие от БК повышенной скоростью вулканизации и способностью совмещаться с натуральными и синтетическими каучуками. Более перспективный из галогенированных каучуков - производных БК - хлорбутилкаучук (ХБК). Его преимущества в сравнении с БК: более быстрая вулканизация, способность совулканизовываться с ненасыщенными каучуками.

Этиленпропиленовые каучуки обладают комплексом ценных свойств (тепло-, свето- и озоностойкостью), позволяющих использовать их в производстве резин как

общего, так и специального назначения, и являются одними из наиболее перспективных. Промышленность выпускает в основном тройные сополимеры - этиленпропилендиеновые каучуки (СКЭПТ) с небольшой молярной долей (0,9-2,0%) диенов: СКЭПТ-30, СКЭПТ-40, СКЭПТ-50, СКЭПТ-60, СКЭПТ-30д и др. (цифра указывает вязкость по Муни). Области применения тройного сополимера, как и двойного, разнообразны. Он используется для производства формовых и неформовых изделий, рукавов, конвейерных лент, прорезиненных тканей, прокладок, губчатых изделий, изоляции, герметиков для гидравлических систем.

Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) (хлорсульфированный полиэтилен выпускают за рубежом под названием хайпалон) получают из полиэтилена, растворенного в тетрахлориде углерода или другом растворителе, обработкой смесью хлора и диоксида серы или сульфурилхлоридом в присутствии катализатора. Характерно, что свойства вулканизатов ХСПЭ практически не зависят от присутствия активных наполнителей, таких, как технический углерод, аэросил. Прочность при растяжении ненаполненных вулканизатов составляет обычно 24,5-28 МПа. В этом отношении он близок к наириту и натуральным каучукам. Однако по ряду показателей ХСПЭ превосходит наириты. Его вулканизаты обладают отличной озоностойкостью, высоким сопротивлением износу и стойкостью к атмосферным воздействиям, низким водопоглощением, хорошими диэлектрическими показателями, высокой химической стойкостью и маслостойкостью. К недостаткам относятся сравнительно высокое теплообразование, значительные остаточные деформации и газовыделение при нагревании. ХСПЭ используют для обкладки конвейерных лент, транспортирующих нагретые материалы. Рекомендуется применять его в производстве

рукавов, ремней, теплостойких уплотнителей, прокладок, губчатых изделий, специальных видов прорезиненных тканей. Перспективно применение растворов из ХСПЭ для нанесения покрытий на ткани, металлы, дерево.

Акрилатные (акриловые) каучуки (за рубежом выпускают акрилатные каучуки под торговыми названиями тиакрил, цианакрил, хаякар (США)) получают полимеризацией акриловых эфиров или сополимеризацией акриловых эфиров с другими мономерами. Промышленность выпускает акрилатный каучук БАК - продукт сополимеризации бутилакрилата с акрилонитрилом в соотношении 88:12 соответственно. Отличительные свойства акриловых каучуков - это их высокая тепло- и маслостойкость. По теплостойкости они уступают только силиконовым и фторкаучукам. Рекомендуется применять акрилатные каучуки для различных тепло- и маслостойких уплотнительных изделий (например, сальников, колец, прокладок), рукавов, диафрагм, защитных покрытий, гуммирования аппаратуры, липких лент и т. д.

Уретановые каучуки (СКУ) получают взаимодействием диизоцианатов с простыми или сложными эфирами. Уретановые каучуки можно разделить на две группы: на основе простых эфиров и на основе сложных эфиров. СКУ на основе простых эфиров известны под марками СКУ-ПФ, СКУ-ПФЛ; на основе сложных эфиров - СКУ-8, СКУ-7, СКУ-8П, СКУ-7Л, СКУ-7П. Общей особенностью СКУ является исключительно высокое сопротивление истиранию. По этому показателю они значительно превосходят не только все типы каучуков общего и специального назначения, но и многие металлы. Наряду с этим СКУ отличаются хорошей эластичностью. Основная область применения СКУ в производстве РТИ - для изготовления изделий, работающих в условиях истирания: различных формовых изделий, печатных

валиков, обкладок трубопроводов и спускных желобов, по которым транспортируются абразивные материалы, и т. д.

Силоксановые каучуки относятся к классу кремнийорганических полимеров. Они отличаются от других каучуков характером основной цепи, которая состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода. В настоящее время промышленность выпускает каучуки СКТ, СКТВ, СКТВ-1 и СКТН, на опытно-производственных установках - СКТВФ, СКТФТ, СКТЭ и др. Области применения силоксановых резин довольно многообразны. Их применяют как эластичные материалы специального назначения в различных отраслях промышленности, многих областях техники и в народном хозяйстве. Силоксановые резины используют для изготовления уплотнителей, мембран, профильных деталей для герметизации дверей и окон, кабин самолетов, а также гибких соединений, выдерживающих очень низкие температуры в высоких слоях атмосферы, значительные концентрации озона и солнечной радиации. Высокая теплостойкость резин из силоксанового каучука, позволяет применять их также для изготовления резинотехнических виброизоляторов (амортизаторов), antivибраторов воздухопроводов, оболочек свечей зажигания, уплотнителей прожекторов и т. п. Следует сказать также об оснащении силоксановыми резинами промышленных печей и различных аппаратов, работающих при высоких температурах (башен для крекинга нефтепродуктов, газопроводов, рекуперационных установок и т. д.). Из резин на основе силоксанового каучука изготавливают теплостойкие рукава. Это далеко не полный перечень областей применения резин из силоксановых каучуков. Благодаря ценным свойствам этих каучуков области применения их значительно расширяются, несмотря на то, что они дороже резин из обычных товарных СК. Причиной этого является

возможность применения силоксановых резин в малоисследованных, но весьма важных областях техники. Кроме того, повышенная стоимость таких резин окупается длительной работоспособностью их по сравнению с обычными резинами.

Фторкаучуки (СКФ) - сополимеры на основе фторолеинов. Атом фтора, входящий в состав молекулы полимера, придает ему особо высокую термо- и химическую стойкость. Наиболее широкое промышленное применение нашли две марки фторкаучуков: СКФ-26 и СКФ-32, выпускается фторкаучук СКФ-26НМ для изготовления термомаслобензостойких герметиков. Высокая теплостойкость фторкаучуков в сочетании с достаточно хорошей механической прочностью, сопротивлением действию агрессивных сред (масел), органических жидкостей, сильных окислителей определяет их применение в производстве различных РТИ. Из фторкаучуков изготавливают уплотнительные и герметизирующие детали, предназначенные для работы в маслах и топливах при 200°С и выше. Фторкаучуки нашли применение и в производстве рукавов, шлангов и трубок для горючих агрессивных жидкостей и газов, изоляции проводов и кабелей, эксплуатируемых в условиях высоких температур. Листовые материалы из фторкаучуков можно эксплуатировать при температурах от - 43°С до +200°С и кратковременно до 315°С. Из фторкаучуков изготавливают губчатый материал, характеризующийся высокой стойкостью к агрессивным жидкостям и электрической прочностью в широком интервале температур. Широко используют также герметики из фторкаучуков. Области и масштабы применения фторкаучуков увеличиваются из года в год.

Полисульфидные каучуки (тиоколы) - единственный вид каучуков, полимерная цепь которых содержит значительное количество атомов серы (от 20% до 85%).

Тиоколы выпускают жидкими (Т-50) и твердыми (ДА). Применяют тиокол ДА для изготовления масло- и бензостойких резиновых изделий, а также уплотнительных материалов (паст, замазок и др.). Кроме того, его используют в качестве компонента для повышения маслостойкости резиновых смесей на основе СКН. Жидкие тиоколы Т-50, НВТ, НВБ-1, НВБ-2 представляют собой подвижную жидкость медообразной консистенции темно-янтарного цвета. В невулканизованном виде жидкие тиоколы хорошо растворимы в ароматических и хлорированных углеводородах, ограниченно растворимы в ацетоне и нерастворимы в спиртах и эфирах.

Они вулканизуются при комнатной температуре неорганическими пероксидами. Их применяют для изготовления маслобензостойких герметизирующих паст и замазок. Твердые тиоколы получают поликонденсацией дихлордиэтилового эфира с полисульфидом натрия в виде водных дисперсий. Водные дисперсии тиоколов можно применять для получения антикоррозионных покрытий металлов. Такие дисперсии наносят на поверхность кистью или пульверизатором. После высыхания образуются пленки с хорошей бензо- и маслостойкостью, влаго- и газонепроницаемостью. Водные дисперсии тиоколов используют для герметизации железобетонных резервуаров.

Термоэластопласты (ТЭП) - это материалы, сочетающие свойства вулканизованных каучуков при нормальной и низкой температурах со свойствами термопластов при 120°C -200°C. ТЭП могут перерабатываться как пластмассы на стандартном оборудовании методами формования, экструзии, литья под давлением с малыми технологическими потерями. При этом благодаря отсутствию необходимости в вулканизации создается возможность многократной повторной переработки отходов при изготовлении изделий. По

структуре ТЭП - блоксополимеры, состоящие из гибких и жестких блоков. Природа блоков, их количество, соотношение, порядок соединения, молекулярная масса и характер взаимодействия между молекулами определяют свойства ТЭП. ТЭП могут применяться как самостоятельно, так и с добавками наполнителей, пластификаторов и других ингредиентов, вводимых для улучшения технических свойств и удешевления изделия.

Отечественной промышленностью выпускаются термоэластопласты: ДСТ-30 (дивинилстирольный), ДМСТ-30 (дивинил-1-метилстирольный); ИСТ-30 (изопренистирольный). В настоящее время синтезированы маслостойкие и теплостойкие термоэластопласты - сантопрены. В производстве РТИ термоэластопласты могут заменить каучуки общего назначения - например, в производстве прорезиненных тканей, формовых изделий, рукавов. Преимуществами технологии изготовления рукавов из ТЭП являются:

- отсутствие вулканизации (освобождаются оборудование и рабочие);
- возможность использования отходов путем повторной обработки;
- возможность создания поточной технологической линии;
- ликвидация освинцевания при бездорновом способе.

ТЭП были опробованы в качестве добавок к СКИ-3 с целью получения конфекционных клеев. Клей на основе СКИ-3 и ИСТ-30 по свойствам равноценен клею из НК. Разработан большой ассортимент новых различных типов ТЭП, которые характеризуются высокой озоно-, масло- и бензостойкостью, диэлектрическими показателями, достаточной морозостойкостью, хорошими физико-механическими показателями, особенно тепло - и температуростойкостью. Применение термоэластопластов в производстве РТИ очень перспективно.

Герметики. Бурное развитие высокоскоростной авиации, ракетной техники, ядерной энергетики и других отраслей новой техники привело к созданию промышленности герметизирующих материалов (герметиков). Кроме прямого назначения - уплотнения герметики часто выполняют функции клеев и используются для крепления и монтажа отдельных узлов машин, играют роль покрытий для защиты конструкций от атмосферного воздействия, коррозии, разрушения и др. Герметики - композиции на основе полимеров и олигомеров.

По консистенции герметики могут представлять собой замазки, пасты или растворы в органических растворителях.

Отечественной промышленностью выпускаются герметики на основе бутадиен - нитрильных, уретановых, фторкаучуков и др. Особое место среди герметизирующих материалов занимают герметики на основе жидкого тиокола. Применение их обеспечивает надежность работы конструкций, приспособлений и изделий.

Основными исходными мономерами, применяемыми для синтеза каучуков путем полимеризации, являются диеновые углеводороды и этиленовые производные. К диеновым углеводородам, прежде всего, относится дивинил, занимающий первое место среди мономеров для каучука, а также хлоропрен, пиперилен и изопрен. Этиленовые производные – изобутилен, нитрил акриловой кислоты, стирол, метилстирол – применяются главным образом при совместной полимеризации с диеновыми углеводородами [4]. В таблице 1 приведены свойства основных мономеров, применяемых для синтеза каучуков:

Таблица 1

Свойства основных мономеров, применяемых для
синтеза каучуков

Наименование мономеров	Структурная формула	Температура кипения при н.у.	Плотность D_4^{20}
Бутадиен-1,3	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-4,41	0,650
Хлоропрен	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	59,4	0,958
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	34,07	0,680
Изобутилен (2-метилпропен)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-6,9	0,631
Стирол (винилбензол)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}$	145,2	0,905
α -метилстирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	161,5	0,913
Нитрил акриловой кислоты (винилцианид)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	78,5	0,806

Крупнотоннажное производство синтетических каучуков на основе вышеуказанных мономеров – это непрерывные технологические процессы, осуществляемые в батареях (каскадах) реакторов емкостью 15-20 м³ каждый, снабженных интенсивными перемешивающими устройствами и рубашками, через которые циркулирует хладагент [5]. Тепло может отводиться и за счет испарения мономера или растворителя. Полученные синтетические каучуки выделяют из эмульсии или раствора, подвергают сушке, брикетированию (обычно масса брикета ~ 30 кг) и упаковке. Чаще всего каучуки производятся в сыпучей (порошкообразной или гранулированной) форме, что позволяет резко снизить энергетические затраты при их переработке и автоматизировать процесс изготовления резиновых смесей. Контроль выпускаемых каучуков синтетических ведется по молекулярным параметрам, составу, пластоэластическим свойствам, вулканизационным характеристикам смесей физико-механическим показателям резин в стандартных рецептах [6]. Из синтетических каучуков изготавливают свыше 50000 различных изделий: проводов и кабелей и др. Каучук синтетический впервые получен Г. Бушарда в 1879 году при обработке изопрена (продукта сухой перегонки НК) соляной кислотой. Крупное промышленное производство каучука синтетического – натрий-бутадиенового (СКБ) осуществлено впервые в СССР в 1932 по способу С. В. Лебедева [6].

К каучукам специального назначения относятся бутилкаучук (сополимер изобутилена с малым количеством изопрена) и большое количество каучуков, содержащих в составе макромолекул звенья с функциональными группами – сополимеры бутадиена и нитрила акриловой кислоты (БНК), хлоропреновые, фторсодержащие сополимерные каучуки, различные акрилатные, уретановые, силоксановые и др [7].

Наиболее дешевыми как по исходному сырью, так и по стоимости производства являются натуральный каучук, синтетический полиизопрен, полибутадиены, бутадиен-стирольные каучуки, полиизобутилен (и бутилкаучук), этиленпропиленовые каучуки. Существенно более дорогие (часто намного) – уретановые, фторкаучуки, хлорсульфированный полиэтилен, хлоропреновые, бутадиен-нитрильный каучуки, силоксановые, акрилатные и эпихлоргидринные каучуки. Разделение каучуков на указанные две группы основано не только на их назначении, но и на стоимости.

Чтобы на основе каучуков создать материал, в котором отсутствует пластическая деформация, следует соединить отдельные большие макромолекулы каучуков в единую структуру сетчатого типа, что достигается обычно соединением молекул друг с другом химическими поперечными связями. Такой процесс является завершающей и наиболее ответственной стадией технологии производства практически всех резиновых изделий. В настоящее время наибольшее распространение получил процесс вулканизации ненасыщенных каучуков серой и серой с ускорителями. Протекающие реакции представляют большой практический интерес, так как они лежат в основе вулканизационных процессов получения резиновых изделий [8].

В общем виде можно выделить три основные стадии реакций серной вулканизации:

- взаимодействие серы, ускорителей, оксида или соли металла, в основном цинка, между собой с образованием активных чрезвычайно реакционноспособных промежуточных соединений полисульфидной природы («мономерные» полисульфиды);

- взаимодействие этих соединений с макромолекулами эластомера по его реакционным центрам (водород группы $-CH_2$ в α – положении к двойной связи или сами двойные

связи полидиенов) с образованием реакционноспособных участков (подвесков) на макромолекулах («полимерные» полисульфиды);

-взаимодействие этих активных центров друг с другом или с активными центрами других макромолекул с образованием поперечных связей (узлов сетки) различной степени сульфидности.

При дальнейшем нагревании образовавшиеся серные связи могут распадаться или образовывать дополнительные узлы сетки (поствулканизация), либо превращаться в циклические структуры в пределах одной макромолекулы и таким образом уменьшать плотность сетки поперечных связей (реверсия). Наилучшим вариантом является сохранение сформированной сетки (плато вулканизации) [9]. Эти изменения возможны и в условиях эксплуатации изделий при длительных тепловых и механических воздействиях.

Сущность современных теорий механизма действия ускорителей можно свести к следующим основным утверждениям:

-при нагревании ускорители взаимодействуют с серой, переводя ее в более активную форму или образуя легко распадающиеся промежуточные полисульфидные соединения и комплексы;

-ускорители, взаимодействуя с каучуком, повышают его активность, образуя полимерные радикалы.

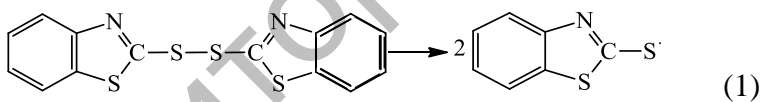
Таким образом, ускорители, взаимодействуя с компонентами смеси и с каучуком, оказывают существенное влияние на структуру вулканизированного каучука, повышая его прочность и другие физико-механические показатели.

При вулканизации с применением одной серы без ускорителей между молекулами каучука преимущественно образуются полисульфидные связи, при применении

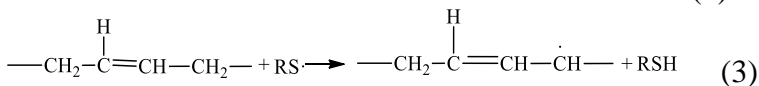
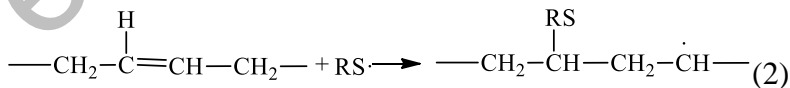
ускорителей образуются более прочные ди- и моносульфидные, а также С-С – связи [10].

Ряд ускорителей вулканизации – альтакс, сульфенамид и другие производные каптакса оказывают самостоятельное структурирующее действие на каучук. Структурирование сопровождается присоединением к каучуку серы и азота (элементов, входящих в состав ускорителя) и образованием каптакса и диэтиламина (в случае применения сульфенамида) [11]. Между количеством присоединенного к каучуку ускорителя и количеством поперечных связей, возникающих в вулканизате, существует линейная зависимость. Образующийся каптакс взаимодействует с компонентами смеси и к концу реакции почти полностью расходуется.

Таким образом, механизм действия ускорителей (на примере альтакса) сводится к следующему. При нагревании происходит термический распад ускорителя на радикалы:

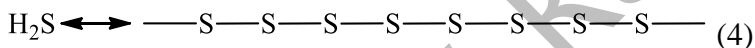


Образующиеся бензотиазилсульфидные радикалы (RS•) взаимодействуют с двойными связями каучука или с водородом α-метиленовых групп каучука. В обоих случаях происходит образование полимерного радикала:

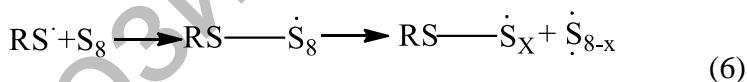


Полимерные радикалы взаимодействуют с другими молекулами каучука по месту двойной связи или между собой с образованием прочных поперечных связей $-C-C-$, чем и объясняется более высокая теплостойкость и сопротивление вулканизатов старению, полученных вулканизацией без серы [12].

Вулканизация серой в присутствии этих ускорителей, кроме того, сопровождается разрывом восьмичленного цикла серы под действием радикалов ускорителей и каучука, а также под действием недиссоциированных молекул ускорителя:



Бирадикалы серы S_8 присоединяются к молекулам и радикалам ускорителя, а также к полимерным радикалам с образованием полисульфидных комплексов, распадающихся с выделением бирадикалов с переменным количеством атомов серы S_{8-x} :

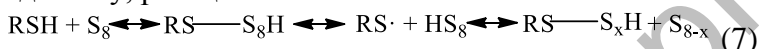


Бирадикалы S_{8-x} сшивают молекулы в процессе вулканизации с образованием сульфидных связей.

Такой механизм действия ускорителей подтверждается химическим анализом продуктов вулканизации, термохимическими методами исследования вулканизационных структур [13], а также осуществлением реакций изотопного обмена как между ускорителями вулканизации и серой S_{35} , так и между вулканизатами

каучука и соответствующими им ускорителями, содержащими S₃₅ в дисульфидной группе.

При вулканизации серой в присутствии каптакса, тиурама и ДФГ также происходит разрыв восьмичленного цикла серы, образование промежуточного полисульфидного комплекса и распад его с выделением бирадикалов серы. При применении каптакса протекают, по-видимому, реакции:



При применении тиурама без серы он распадается на моносulfидные и дисульфидные радикалы [14], что приводит к образованию, наряду с сульфидными связями, более прочных углерод-углеродных связей. Ряд исследователей считает, что в отдельных случаях при добавлении ускорителей могут протекать реакции как радикального, так и ионного (полярного) типа, т.е. без образования свободных радикалов.

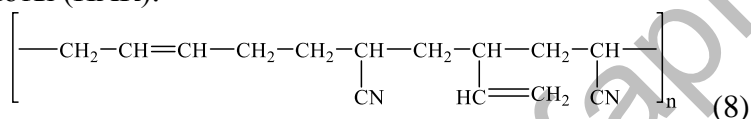
1.1.1 Бутадиен-нитрильный каучук: получение, свойства, применение

Бутадиен-нитрильный каучук (БНК) является продуктом сополимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты. Полимеризация проводится 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 как можно более полного удаления эмульгаторов при коагуляции, применяющихся при полимеризации.

Помимо полимера в товарных каучуках, допускается небольшое количество минеральных веществ,

определяемых в виде зола (не более 1% вместе с опудривающимися веществами) и летучих (не более 1%). При получении каучуки заправляются окрашивающими (2-3% фенил-β-нафтиламин) или неокрашивающими (1,2-2,0% алкилзамещенные бисфенолы) противостарителями. Макромолекула сополимера построена из статистически чередующихся звеньев бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК):



Звенья бутадиена, присоединенные в положении 1,4, имеют преимущественно транс-конфигурацию; содержание звеньев бутадиена, присоединенных в положении 1,2 не превышает 10% и уменьшается с увеличением содержания присоединенного НАК [15].

Бутадин-нитрильные каучуки хорошо растворяются в кетонах, ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах и плохо – в алифатических углеводородах и спиртах.

Среднемассовая ММ бутадиен-нитрильных каучуков составляет 100-300 тыс. при широком ММР. Эти каучуки аморфны и не кристаллизуются ни при хранении, ни при растяжении.

В таблице 2 приведены данные зависимости физических свойств БНК от содержания НАК.

С увеличением содержания связанного НАК в полимере 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.

Таблица 2

Физические свойства резин различных марок
бутадиен-нитрильных каучуков

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

В зависимости условий регулирования процесса полимеризации БНК выпускается 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 каучуку добавляется буква 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 – содержание в каучуке 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 молекулярным взаимодействием. Обрабатываемость каучуков различных марок зависит от их исходной вязкости, а также от содержания нитрильных групп [16]. Для всех каучуков жестких типов необходима предварительная пластикация, причем наиболее эффективной является механическая пластикация на вальцах при температуре 30-40°C.

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 конвекционной клейкостью. Вследствие высокой жесткости и большого эластического восстановления затруднено формование смесей. Полученные низкотемпературной полимеризацией каучуки имеют лучшие технологические свойства по сравнению с каучуками «горячей» полимеризации.

Бутадиен-нитрильные каучуки могут вулканизоваться серой в присутствии ускорителей серной вулканизации, а также тиурамом, органическими перекисями, алкилфенолформальдегидными смолами, хлороргани-

ческими соединениями. Вулканизацию проводят при температурах 140-190°C, при этом наблюдается большое плато вулканизации. С повышением содержания связанного НАК скорость вулканизации увеличивается [17].

Ввиду того, что БНК не кристаллизуется при деформации, ненаполненные резины на их основе характеризуются низкими прочностными показателями и практического значения не имеют.

Ингредиенты и каучук смешиваются на лабораторных вальцах при температуре валков 30-40°C. Общая продолжительность смешения составляет 41 минуту, из них 15 минут составляет пластикация каучука. Продолжительность процесса вулканизации резиновых смесей, приготовленных по стандартному рецепту при 140±1°C, составляет 50-60 минут.

Предел прочности ненаполненных вулканизатов стандартных смесей не превышает 5-6 МПа [17].

Основные свойства резин на основе БНК зависят от содержания в них связанного НАК

С увеличением содержания повышаются прочностные свойства, износостойкость, твердость, стойкость к тепловому старению и к набуханию в алифатических углеводородах. Одновременно существенно снижаются морозостойкость и эластичность, увеличивается теплообразование при многократных деформациях.

Качество каучуков оценивается по свойствам вулканизатов стандартных резиновых смесей состава, приведенного в таблице 3.

Резины на основе БНК отличаются высокой стойкостью к набуханию в алифатических углеводородах, жирах и растительных маслах, но сильно набухают в ароматических, полярных и хлорсодержащих органических веществах [18].

Таблица 3

Состав резин стандартных рецептур на основе
бутадиен-нитрильных каучуков

Наименование показателя	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

Одним из существенных преимуществ резин на основе БНК по сравнению с резидами 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 на основе НК. Прочность крепления их к алюминию и его сплавам, бронзе, латуни, чугуну, магнию, цинку выше прочности самого вулканизата.

Бутадиен-нитрильный каучук применяется в комбинации с натуральным, бутадиеновым, изопреновым и бутадиен-стирольным каучуками, которые вводятся с целью улучшения технологических свойств смесей и повышения морозостойкости вулканизатов.

Некоторые свойства резин на основе БНК, приготовленных по стандартной рецептуре, представлены в таблице 4.

Таблица 4

Физико-механические параметры резин на основе
бутадиен-нитрильных каучуков различных марок

Наименование показателя	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
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, м ³ /ТДж (мм ³ /кДЖ)	82-90	55-68	41-55
Температура хрупкости, °С	-58 - -60	-48 - -50	-23 - -25

Совмещение их с этилен-пропиленовыми и хлоропреновыми каучуками улучшает озоностойкость и стойкость к тепловому старению, а совмещение с поливинилхлоридом, тиоколами, фенолформальдегидными смолами и фторкаучуками улучшает бензо-и

маслостойкость, озоностойкость и многие другие свойства [19].

Результаты набухания вулканизатов БНК и НК в различных растворителях представлены в таблице 5:

Таблица 5

Результаты набухания вулканизатов БНК и НК в различных растворителях

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

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

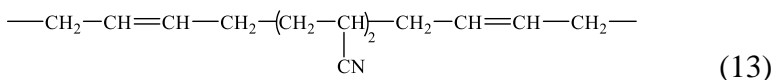
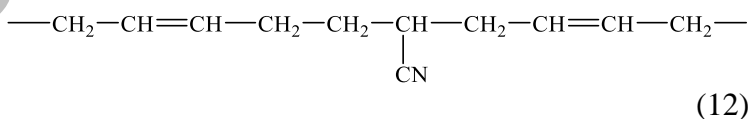
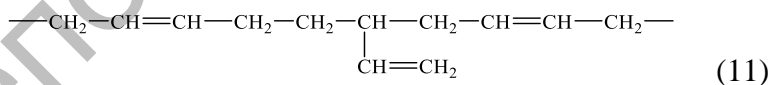
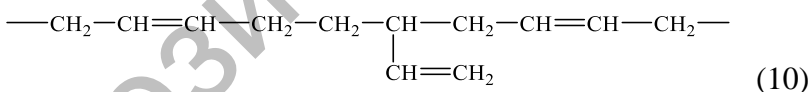
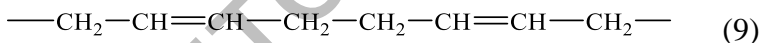
Данные каучуки используются для производства изоляционных и электропроводящих резин, какблуков и подошв обуви, эбонитов и клеев, покрытий, стойких в агрессивных средах. Каучуки с нетоксичным, неокрашивающим стабилизатором, употребляются для изготовления маслостойких резиновых деталей доильных аппаратов.

1.1.2 Получение, состав, структура и свойства сополимеров бутадиена с акрилонитрилом

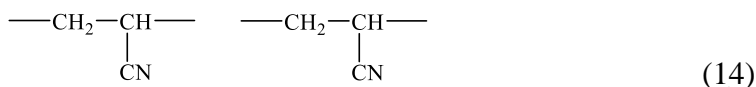
Сополимеризация бутадиена с нитрилом акриловой кислоты проходит по свободно-радикальному классическому механизму в эмульсии. Перед началом процесса акрилонитрил и бутадиен смешивается в заданных соотношениях (в зависимости от марки получаемого каучука) и эмульгируется в водной фазе, которая содержит эмульгатор (мыла жирных и смоляных кислот, алкил- или алкиларилсульфонаты), диспергатор (лейканол), буферэлектролит (карбонаты, фосфаты) и некоторые компоненты иницирующей системы (триэтанолламин, железотрилоновый комплекс, ронгалит). Полимеризация инициируется свободными радикалами, образующимися в результате распада неорганических и органических пероксидов при высокотемпературной полимеризации часто используется система, состоящую из персульфата калия и триэтанолламина, а при низкотемпературной – окислительно-восстановительная система, состоящая из гидропероксида (гидропероксид пинана, изопропил- или диизопропилбензол), железотрилоновый комплекс и ронгалит. Рост полимерных молекул регулируется алкилмеркаптанами. Процесс прекращается введением ингибиторов (алкилзамещенных гидроксиламинов, диметилдитиокарбамата натрия), которые реагируют с полимерными радикалами, обрывая

дальнейший рост цепи, а также с остатками инициатора, предотвращая зарождение новых цепей [20]. Непрореагировавшие мономеры удаляются отгонкой с паром под пониженным давлением, в полученный латекс вводятся антиоксиданты, после чего он подвергается коагуляции при добавлении кислот и растворов электролитов (хлорида натрия, хлоридов или сульфатов кальция, магния или алюминия, квасцов), а также бессолевой или малосолевой коагуляции с применением коагулянтов полиаминного типа. Выделенный каучук предварительно отжимается в червячных машинах и высушивается в воздушных сушилках. Получаемые в промышленных масштабах бутадиен-нитрильные каучуки различаются по содержанию звеньев нитрила акриловой кислоты, структуре бутадиеновой части, типу эмульгатора и антиоксиданта, пластозластическим свойствам, выпускной форме, способам модификации и т.д.

Макромолекулы БНК построены из следующих фрагментов:



Две молекулы акрилонитрила могут соединяться попарно:



С применением абсорбционной спектроскопии показано, что бутадиеновые звенья в макромолекуле соединены преимущественно в положении транс-1,4. Из-за нерегулярности строения сополимеры бутадиена и акрилонитрила не кристаллизуются. Молекулярная структура БНК зависит от ряда рецептурно-технологических факторов [21], основными из которых являются содержание акрилонитрила, степень конверсии мономеров, тип эмульгатора, температура полимеризации. Так, при синтезе СКН-18С с ростом степени конверсии мономеров содержание 1,2-, 1,4-цис- и 1,4-транс-бутадиеновых звеньев меняется в незначительных пределах: 8,0 – 12,0 %, 32 – 29 % и 60 – 62 % соответственно. С увеличением содержания в каучуке звеньев акрилонитрила массовая доля 1,2-бутадиеновых звеньев уменьшается, а 1,4-цис-звеньев, наоборот, увеличивается. Содержание 1,4-транс-звеньев при этом практически не изменяется. Вопрос о характере влияния природы эмульгирующего компонента на структуру и свойства БНК приобрел особое значение при замене в производстве БНК натриевой соли дибутилнафталинсульфокислоты (некаля) на алкилсульфонаты и соли смоляных и жирных кислот, характеризующиеся способностью к биоразложению и вследствие этого повышенной экологической безопасностью. Показано, что при температуре полимеризации 30°C замена некаля алкилсульфонатом оказывает незначительное влияние на соотношение бутадиеновых звеньев разной конфигурации. При

использовании калиевых солей жирных кислот формируется микроструктура с более высоким содержанием 1,2-бутадиеновых звеньев [22].

Реакция окислительного фосфорилирования является одним из способов синтеза фосфорсодержащих органических соединений, в частности, бутадиеновых каучуков. В соответствии с литературными источниками, реакция окислительного хлорфосфорилирования инициируется атакой радикала C_1 .

В значительной мере микроструктура БНК определяется температурой полимеризации. Так, её понижение с 30 до 5°C при получении каучука в присутствии смеси алкилсульфоната и алкилбензолсульфоната (сульфонола) приводит к уменьшению массовой доли бутадиеновых звеньев 1,2- и 1,4-цис-конфигурации и соответственно повышению содержания 1,4-транс-звеньев. Каучуки

низкотемпературной полимеризации вследствие более высокого содержания 1,4-транс звеньев обладают лучшими термопластичными и технологическими свойствами. Следует отметить, что современный ассортимент БНК включает каучуки как высокотемпературной (30 – 50°C), так и низкотемпературной (5 – 8°C) полимеризации. Проведен анализ влияния микроструктуры бутадиен-нитрильных сополимеров на параметры межмолекулярных взаимодействий (ММВ). Методом молекулярной механики показано, что энергия межмолекулярного взаимодействия в большей степени зависит от длины цепи, чем от конфигурации бутадиеновых звеньев. При одинаковой длине цепи сополимеры, содержащие звенья бутадиена в положении 1,4-транс, характеризуются более высокой энергией ММВ по сравнению с сополимерами, в которых звенья бутадиена имеют 1,4-цис-конфигурацию. Методом молекулярной динамики на примере ассоциатов из двух

шестизвенных молекул изучено влияние конфигурации бутадиеновых звеньев, характера распределения нитрильных групп по цепи, химических поперечных связей на подвижность цепей в интервале температур от 0 до 400 К. Определены температурные области конформационных переходов в цис- и транс-сополимерах [23]. Показано, что в случае сополимеров с 1,4-транс-14 бутадиеновыми звеньями подвижность цепей начинает реализовываться при значительно более высоких температурах по сравнению с сополимерами, содержащими звенья бутадиена в 1,4-цис-положении. Установлено, что нитрильные группы, расположенные вблизи 1,4-транс-бутадиеновых звеньев, обеспечивают более высокий уровень ММВ. БНК характеризуются достаточно широким молярномассовым распределением (ММР). Среднечисленная молярной массы колеблется в пределах 70 – 100 тыс., среднемассовая молярная масса – в пределах 170-320 тыс., коэффициент полидисперсности 2,5 – 3,5. При наличии геля коэффициент полидисперсности может увеличиваться до 6,0. Более узкое ММР имеют каучуки низкотемпературной полимеризации, получаемые по технологии композиционно-однородных каучуков. Повышение степени конверсии мономеров, даже в присутствии регуляторов молярных масс, приводит к разветвлению и сшиванию макромолекул. С увеличением содержания звеньев акрилонитрила вероятность разветвления и сшивания макромолекул возрастает [24]. Повышение температуры полимеризации способствует росту разветвленности цепей и степени их сшивания. Для сополимеров бутадиена и акрилонитрила свойственна композиционная неоднородность. При этом состав сополимеров, полученных при высокой конверсии мономеров, отличается от состава сополимеров на начальной стадии сополимеризации. Такие композиционно неоднородные по составу сополимеры образуются при

содержании акрилонитрила 35 % и ниже. С помощью метода ЯМР-спектроскопии было установлено, что в каучуке марки СКН-18 с массовой долей связанного акрилонитрила 17,8 % весь акрилонитрил содержится в триадах ББН (Н – акрилонитрил, Б – бутадиен). В каучуке СКН-26 с массовой долей акрилонитрила 25,4 % имеются 15 триады ББН и НБН. Их массовая доля по отношению к бутадиену, не связанному с акрилонитрилом, составляет: ББН – 19 % и НБН – 6 %. Каучук СКН-40 содержит 17 % пентад ННБНН, что подтверждает наличие в нем блоков акрилонитрила, а также триад 24 % НБН и 21 % ББН. Таким образом, с повышением содержания акрилонитрила в сополимере возрастает количество его блоков. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) показано, что при массовой доле акрилонитрила в БНК менее 35 % обнаруживаются две температуры стеклования, соответствующие образованию двух фаз. Чем ниже содержание НАК в сополимере, тем ниже температура стеклования и тем при более низких конверсиях появляется фаза с наиболее низкой температурой стеклования. С повышением степени конверсии возрастает различие в температурах стеклования двух фаз. Предполагается, что сшивание во время сополимеризации соединяет две фазы сополимера вместе так, что они не могут перемещаться относительно друг друга [25].

1.2. Получение и производство жидких стекол

Растворимыми, или щелочными, силикатами (растворимым стеклом) называются натриевые и калиевые соли кремниевой кислоты.

В общем виде химическую формулу растворимого стекла можно записать $R_2O \cdot nSiO_2$, где R – натрий или калий, n – силикатный модуль или просто модуль,

показывающий число молекул кремнезема на одну молекулу окиси натрия или калия.

В технике применяются натриевые, калиевые или смешанные натриево-калиевые растворимые стекла.

В литературе описано большое количество силикатов натрия и калия. Однако к щелочным силикатам, индивидуальность которых не вызывает сомнений, следует отнести:

- ортосиликат натрия – $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, Na_4SiO_4
- ортосиликат калия – $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, K_4SiO_4
- метасиликат натрия – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, Na_2SiO_3
- метасиликат калия – $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, K_2SiO_3
- дисиликат натрия – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
- дисиликат калия – $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

Остальные силикатные образования являются смесями натриевых и калиевых силикатов упомянутых химических составов или растворами кремнезема в этих силикатах [26].

Ортосиликат натрия Na_4SiO_4 является щелочным силикатом с наибольшим содержанием щелочного основания. Он содержит 67,4 % Na_2O и 32,6% SiO_2 .

Ортосиликат натрия можно получить сплавлением восьми частей едкого натра и одной весовой части кремнезема. В результате сплавления получается прозрачная стекловидная масса, которая при охлаждении быстро кристаллизуется с образованием бесцветных листочков, хорошо растворимых в воде [27].

Ортосиликат калия K_4SiO_4 можно получить оплавлением тонко измельченного кремнезема с карбонатом калия. Он обладает большой гигроскопичностью и хорошо растворяется в воде.

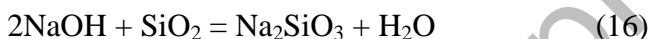
Метасиликат натрия Na_2SiO_3 можно получить в твердом стекловидном кристаллическом состоянии посредством сплавления соды и кремнезема, взятых в эквимолекулярных количествах или в жидком состоянии –

посредством растворения кремнезема в растворе едкого натра [28].

В первом случае реакция протекает по уравнению:



А во втором – по уравнению



Метасиликат натрия содержит 50,8 % Na_2O и 49,2 % SiO_2 . Температура его плавления 1089°C. В расплавленном метасиликате растворяется аморфный или тонкоизмельченный кристаллический кремнезем.

Метасиликат натрия труднее растворяется в воде, чем ортосиликат. Процесс растворения ускоряется при растворении его в горячей воде.

Метасиликат калия K_2SiO_3 можно получить сплавлением при температуре 1100°C поташа с кремнеземом, взятых в эквимолекулярных количествах. Кристаллы метасиликата калия обладают большой гигроскопичностью, легко и быстро растворяются в воде.

Дисиликат натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ может быть получен сплавлением соды и кремнезема, взятых в эквимолекулярных количествах. Полученный таким образом стекловидный сплав при медленном охлаждении образует кристаллы в виде пластинок и иголок. Температура плавления – 874°C. Дисиликат натрия содержит 34,0 % Na_2O и 66,0 % SiO_2 . В воде растворяется труднее, чем метасиликат натрия. Находясь длительное время в воде, дисиликат натрия разлагается, выделяя аморфный кремнезем. При нагревании дисиликат натрия растворяет аморфный кремнезем с образованием твердых растворов [29].

Дисиликат калия $K_2Si_2O_3$ может быть получен сплавлением поташа с кремнеземом, взятых в эквимолекулярных количествах. Кристаллы дисиликата калия гигроскопичны и хорошо растворяются в воде. Дисиликат калия при высоких температурах легко сплавляется с SiO_2 , $NaOH$, KOH , взятых в произвольных количествах, образует твердые растворы.

Гидрометасиликаты натрия могут быть получены растворением кремнезема в едком натре, взятых в эквимолекулярных количествах, при постепенной концентрации этих растворов с выделением кристаллов. При перекристаллизации выделенных и высушенных кристаллов в едком натре можно получить ряд кристаллических гидрометасиликатов натрия, содержащих различное количество гидратной воды:

- одноводный $Na_2SiO_3 \cdot H_2O$;
- двухполовиноводный $Na_2SiO_3 \cdot 2,5H_2O$;
- трехводный $Na_2SiO_3 \cdot 3H_2O$;
- четырехводный $Na_2SiO_3 \cdot 4H_2O$;
- пятиводный $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$;
- шестиводный $Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$;
- семиводный $Na_2SiO_3 \cdot 7H_2O$;
- восьмиводный $Na_2SiO_3 \cdot 8H_2O$;
- девятиводный $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$;
- десятиводный $Na_2SiO_3 \cdot 10H_2O$;
- двенадцативодный $Na_2SiO_3 \cdot 12H_2O$;
- четырнадцативодный $Na_2SiO_3 \cdot 14H_2O$.

В технике применяется растворимое стекло с отношением SiO_2 к Na_2O или K_2O , равным 1 – 4. С таким отношением возможно большое количество сочетания между SiO_2 и щелочными окислами.

Орто- и метасиликат натрия и калия практического применения в строительной промышленности не нашли [30].

Для применения в строительстве многие исследователи рекомендуют высокомодульные стекла с силикатным модулем 3 и выше. Однако такие рекомендации нельзя считать правильными.

Для изготовления строительных конструкций и изделий следует рекомендовать растворимое стекло с силикатным модулем 2 и выше. В каждом конкретном случае модуль стекла должен назначаться в зависимости от минералогического и химического принятого заполнителя и пр.

Растворимое стекло делится на нейтральное и щелочное в зависимости от содержания в нем кремнезема.

Нейтральными стеклами принято считать растворимые силикаты с модулем 3 и выше, а щелочными – стекла с силикатным модулем ниже 3.

Нейтральные и щелочные стекла при растворении в воде имеют щелочную реакцию в результате происходящего гидролиза [31]. Так, для дисиликата натрия гидролитическая реакция происходит по уравнению:



Растворимое стекло условно делят на одинарное и двойное. Одинарным называется растворимое стекло, содержащее примерно 77,0 % SiO_2 и 22,0 % Na_2O или K_2O с силикатным модулем 3,4 – 3,5. Двойным называется растворимое стекло с содержанием 74,4 – 71,6 % SiO_2 и 27,0 – 27,5 % Na_2O или K_2O с силикатным модулем 2,4 – 2,65.

Растворимое стекло в зависимости от способа изготовления может быть получено в виде силикат-глыбы (твердая безводная стекловидная масса различной окраски), в касках разнообразной формы и величины, а при измельчении – в порошкообразном состоянии, в виде водного раствора щелочных силикатов (жидкое стекло), а

также в виде гидратированных растворимых стекол (твердых веществ, содержащих в своем составе химически связанную воду).

Силикат-глыба – безводное растворимое стекло, получаемое путем плавки аморфного или кристаллического кремнезема и составляющей, образующей щелочной окисел, в печах (по сухому способу). Она представляет собой прозрачную стекловидную массу, по внешнему виду мало отличающуюся от обыкновенного стекла [32].

Силикат-глыба обычно бесцветна, а иногда окрашена в желтый, голубой, синий, зеленый и даже черный цвет, с некоторым количеством пузырьков газов. Окраска силикат-глыбы зависит от количества и характера различных примесей – окислов двух- и трехвалентного железа FeO , Fe_2O_3 , окисла алюминия Al_2O_3 , сернистого железа FeS и окислов щелочноземельных металлов CaO . От количества примесей зависит растворимость силикат-глыбы в воде. Состав силикат-глыбы приведен в таблице 6.

Таблица 6
Химический состав силикат-глыбы

Название стекла	Модуль	Окислы, %						
		SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2
Нейтральное	3,26	75,89	23,24	0,20	0,04	0,07	0,07	0,01
Щелочное	2,06	66,27	33,10	0,20	0,04	0,10	0,07	-

В зависимости от применяемого сырья в силикат-глыбе может содержаться некоторое количество Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2CO_3 , $NaCl$, KCl , а также щелочные сульфиды K_2S , Na_2S и другие сернистые соединения металлов.

Модуль растворимого стекла (отношение числа молекул SiO_2 к числу молекул Na_2O или K_2O). Определяется как частное от деления процентного содержания кремнезема на процентное содержание

основного окисла, умноженное на отношение их молекулярных весов.

Для натриевого растворимого стекла это отношение молекулярных весов равно 1,023, а для калиевого 1,562. Таким образом, при определении модуля натриевого стекла результат деления процентного содержания SiO_2 на процентное содержание Na_2O следует умножить на коэффициент 1,023, а при определении модуля калиевого стекла – на коэффициент 1,562.

Модуль растворимого стекла является главной характеристикой, позволяющей определить степень пригодности стекла в каждом отдельном случае [33].

При затворении одного и того же заполнителя на жидком стекле различного модуля можно получить, при прочих равных условиях, искусственные камни, обладающие различными показателями механической прочности. Так, например, из шихты, приготовленной из супеси и жидкого стекла с модулем 2, можно получить камень, обладающий пределом прочности при сжатии 1000 кг/см^2 .

При расплавлении силикат-глыбы в ее расплаве можно растворить некоторое количество SiO_2 и получить таким образом растворимое стекло с большим содержанием кремнезема.

Силикат-глыба в кусках не подвергается существенному разложению углекислотой и влагой воздуха и может храниться навалом в крытых складах. Растворимость силикат-глыбы в воде невелика и увеличивается с повышением давления и температуры. При увеличении силикатного модуля стекла растворимость его уменьшается.

С целью повышения растворимости силикат-глыбы в воде ее измельчают в порошок, который в больших количествах поглощает влагу и схватывается в прочный

монолит. Поэтому порошок должен храниться в закрытой таре [34].

Водные растворы щелочных силикатов, или жидкое стекло, представляет собой вязкую сиропообразную жидкость состава:



Цвет раствора жидкого стекла зависит от способа и качества его изготовления. При хорошем качестве изготовления раствор имеет слегка желтоватую окраску и почти прозрачен. Наличие большого количества коллоидной суспензии придает жидкому стеклу мутно-серую окраску.

При длительном хранении жидкого стекла в нем может образоваться осадок темно-серого или черного цвета вследствие разложения щелочного силиката.

Коллоидные осадки в случае необходимости могут удаляться фильтрованием. В этом случае густые растворы разбавляются водой до удельного веса ниже 1,15, а после фильтрования выпариваются до нужной консистенции. Выпариванием растворы жидкого стекла можно сконцентрировать до вязкости, при которой они не будут растекаться при обычной температуре, а также при нагревании. Жидкое стекло, применяемое для строительных целей, можно не очищать от коллоидных осадков [35].

Концентрированные растворы жидкого стекла с модулем выше трех при кипячении необходимо перемешивать для удаления с поверхности образующейся пленки, препятствующей испарению влаги.

Присутствие в растворах при кипячении даже небольшого количества электролитов является причиной разложения щелочного силиката, в результате чего выпадает в осадок аморфный кремнезем. В большинстве

случаев растворы жидкого стекла при кипячении вполне устойчивы и даже могут растворять тонкоизмельченный аморфный кремнезем. Таким образом, можно получить жидкое стекло с более высоким модулем.

Температура замерзания растворов жидкого стекла зависит от их концентрации и модульности и находится в пределах от -2 до -11°C.

Замерзший раствор представляет собой желеобразную массу. После оттаивания не происходят существенные изменения физико-механических свойств раствора [36].

В зависимости от содержания воды растворы жидкого стекла отличаются по удельному весу и по вязкости. Вязкость жидкого стекла зависит от его удельного веса, содержания кремнезема и температуры и растет с увеличением его модуля и удельного веса. В таблице 7 приведены данные, показывающие изменение вязкости жидкого стекла с модулем 2,63 в зависимости от изменения его удельного веса.

Таблица 7

Зависимость вязкости жидкого стекла от изменения удельного веса

Удельный вес	1,04	1,07	1,10	1,16	1,21	1,27	1,33	1,39	1,45
Вязкость, сантипуазы	2,7	3,0	3,1	3,7	5,0	7,7	16,0	46,0	194

С повышением температуры вязкость раствора падает. Так, для жидкого стекла с модулем 2,74 при его удельном весе 1,502 и температуре 18°C вязкость равна 828 сантипуазам, а при температуре 40°C – только 244 сантипуазам.

Удельный вес жидкого стекла (плотность) изменяется в зависимости от содержания в нем растворенных твердых веществ и их химического состава. Удельный вес раствора

меняется в зависимости от концентрации – количества растворенных в нем силикатных образований. Однако добавление основных оксидов натрия или калия повышает удельный вес раствора больше, чем добавление такого же количества кремнезема. С повышением температуры раствора его удельный вес падает [37].

При добавлении к жидкому стеклу едкого натра или калия модуль его можно уменьшить до нужных пределов. При этом понижается вязкость раствора

Растворы жидкого стекла обладают свойством липкости или клейкости (способность оказывать сопротивление изменению объема и формы поверхностного натяжения), меняющимися в широких пределах в зависимости от их концентрации и химического состава.

Клейкость так же, как и вязкость, в значительной степени зависит от количества коллоидных частиц кремнезема, входящих в состав растворов жидкого стекла. Поэтому растворы высокомодульных стекол, содержащих большое количество коллоидных частиц, обладает более высокой клейкостью и вязкостью. В растворах низкомолекулярных стекол, в которых преобладают кристаллоидные частицы, эти свойства менее выражены. Для жидкого стекла каждого модуля существует оптимальная концентрация, при которой оно обладает максимальной клейкостью.

Жидкое стекло получается растворением силикат-глыбы в воде при атмосферном давлении или в автоклавах, а также по мокрому способу, минуя процесс плавки. В последнем случае аморфный или кристаллический кремнезем в тонкоизмельченном состоянии при повышенном или атмосферном давлении растворяется в щелочах или других химических продуктах, образующих при разложении щелочной окисел.

Жидкое текло разлагается при действии паров угольной кислоты, содержащихся в воздухе, и поэтому должно храниться в герметически закрытой таре [38].

Гидратированные щелочные силикаты содержат в своем составе гидратную воду, вследствие чего повышается их растворимость в воде при атмосферном давлении. Это ценное свойство делает целесообразным изготовление их централизованным порядком, так как в этом случае к месту потребления транспортируется только сухое вещество, содержащее небольшое количество гидратной воды, а растворение в воде производится без применения автоклавов.

По внешнему виду гидратированное растворимое стекло, содержащее небольшое количество гидратной воды (15 – 20%) почти не отличается от негидратированного.

Увеличение содержания гидратной воды уменьшает твердость, увеличивает эластичность гидратированного стекла и делает возможным перевод его в состояние густой вязкой массы. Количество воды, поглощаемой растворимым стеклом при гидратации, зависит от его температуры и влажности.

Степень гидратации растворимого стекла – отношение количества гидратной воды к количеству безводного силиката, выраженное в процентах. Гидратированное растворимое стекло может быть при определенных условиях дегидратировано. Так, например, при нагреве гидратированных силикатов натрия выше 30 – 35°C начинается их дегидратация [39].

Гидратированное растворимое стекло можно получить путем соответствующей обработки водного раствора или порошка растворимого стекла.

Для получения кристаллических гидросиликатов натрия из растворов натриевого жидкого стекла необходимо выполнить три условия:

1. Создать достаточный избыток в растворе щелочи;
2. Ввести добавку небольшого количества кристаллов гидросиликатов для создания центров кристаллизации;
3. Создать соответствующие температурные условия.

Для образования благоприятных условий для гидратации раствором жидкого стекла с модулем более единицы в раствор необходимо добавить щелочь.

Для получения гидросиликатов натрия из порошка стекловидных щелочных силикатов их обрабатывают водой или паром. Степень гидратации стекловидных щелочных силикатов при действии воды зависит от их кремнеземного модуля, дисперсности, температуры, времени гидратации, количества воды и т.д.

Высокомодульные стекловидные щелочные силикаты гиратируются труднее, чем низкомодульные.

Гидратированное растворимое стекло хранится в плотно закрывающейся таре, так как воздействие влаги и углекислоты воздуха влияет на его химический состав [40].

1.2.1 Синтез и структура кремнеземных наполнителей на основе жидкого стекла

Белая сажа представляет собой гидратированный диоксид кремния, который получают осаждением из раствора силиката натрия (жидкого стекла) кислотой, чаще всего серной или углекислотной, с последующей фильтрацией, промывкой и сушкой. Данный материал представляет собой аморфный белый порошок, состоящий из пористых частиц сферической формы.

Коллоидная кремнекислота или так называемая белая сажа в последнее время является предметом интенсивного изучения, поскольку использование ее в шинной промышленности позволяет улучшить комплекс свойств шинных резин, недостижимый при наполнении их одним техническим углеродом.

Основными производителями, белой сажи. на мировом рынке являются фирмы «Дегусса» и «Байер» (ФРГ), «Пи Пи Джи Индастриз» (США), «Акзо» (Голландия), «Родиа» (Франция), «Кросфильд» (Англия), «Ниппон Силика Ин-дастриал Компани» (Япония).

В отличие от зарубежной практики ассортимент кремнеземных наполнителей, выпускаемых в России, крайне узок. Марки БС-100 и БС-120 выпускаются с 70-х годов прошлого столетия, производство Росил-175, единственной отечественной марки кремнекислота с высоким значением удельной поверхности, не достигло серийных объемов и остается на уровне опытно-промышленных партий; Для выпуска отечественного кремнеземного наполнителя Росил-175 на ОАО «Сода» г. Стерлитамак в настоящее время проводится модернизация технологической схемы процесса и частичная замена оборудования .

Изготовители минеральных наполнителей ведут постоянный поиск способов их модификации; Повышение потребительских свойств высокодисперсных кремнеземных наполнителей проводится в направлении улучшения их диспергируемости в каучуках и; увеличения реакционной способности их поверхности, что является одним из требований при их использовании в протекторе «зеленых» шин. Если наполнитель UltrasilVN -3, разработанный до 1980 года, при равных условиях смешения имел степень диспергирования в полимере 76 %, а разработка начала 90-х годов UltrasilU 3370, отнесенный к легкодиспергируемым продуктам (тип- EDS), позволяет улучшить этот показатель до 85 %, то разработанный фирмой Дегусса Ultrasil U 7000 названный высокодиспергируемым наполнителем (тип. HDS), повышает степень диспергирования до 95 %. В последние годы появились сообщения о разработке

высокодиспергируемого наполнителя с повышенной реакционной способностью поверхности (ranHDRS).

В настоящее время ф. «Родиа» выпускает широкий ассортимент кремнеземных наполнителей марки Zeosil, включая стандартные кремнеземные наполнители для областей применения, в которых критерий диспергируемости не имеет важного значения, и высокодисперсные кремнекислоты с диапазоном величин удельной поверхности от 100 до 200 м²/г.

Высокодисперсная кремнекислота нового поколения Zeosil MPS обеспечивает новый компромисс между усиливающими свойствами и стоимостью резины. При наличии такого компромисса можно ожидать, что применение кремнекислоты будет расширено.

Новая высокодисперсная кремнекислота Zeosil MPS обладает повышенной реакционной способностью по отношению к применяющемуся в рецептуре сшивающему агенту. Изотермы адсорбции сшивающего агента обычной высоко дисперсной кремнекислотой и Zeosil 1165 MPS показывают, что при одинаковом количестве силана, введенного в рецептуру смесей, Zeosil 1165MPS адсорбирует значительно больше силана. Иначе говоря, для Zeosil 1165MPS требуется значительно меньше сшивающего агента в рецептуре смеси для обеспечения такой же высокой степени усиления, чем для соответствующей обычной высокодисперсной кремнекислоты.

Одним из направлений улучшения потребительских свойств является также создание двухфазных наполнителей техуглерод-кремнезем. Это продиктовано тем, что чаще всего в рецептуре протекторных резин применяется комбинация наполнителей: технический углерод и кремнекислота. В течение нескольких последних лет фирма «Кэбот», являющаяся одним из основных производителей технического углерода, приложила

большие усилия для разработки типов технического углерода с функциональными группами, которые включают в себя химически модифицированные типы технического углерода с различными функциональными группами и, многофазные композиты, полученные при совместном одновременном1 пирогенетическом процессе. Например, двухфазный наполнитель техуглерод-кремнекислота под торговой маркой «Экобб-лэк CRX2XXX» (класс GSDPF 2000). С этим материалом взаимодействие наполнитель-наполнитель существенно уменьшается благодаря модификации I поверхности; а взаимодействие полимер-наполнитель усиливается в результате увеличения энергии поверхности домена технического углерода наполнителя и создания химической связи через реакцию связывания между цепями полимера: и силанолами с доменом кремнекислоты. Другим примером может служить «Экобблэк CRX4XXX» (КлассCSDPF 4000) - новый двухфазный наполнитель техуглерод - кремнекислота со значительно увеличенным покрытием поверхности техуглерода кремнекислотой, разработанный для улучшения сопротивления скольжению легковых шин по мокрой: дороге. При введении в углеводородные полимеры как GSDPF 2000, так и CSDPF 4000 характеризуются более высоким взаимодействием наполнитель-полимер относительно физической смеси техуглерода и кремнекислоты и более низким взаимодействием наполнитель – наполнитель по сравнению с обоими традиционными наполнителями. Подробное освещение проблем двухфазных наполнителей приведено в работах американских ученых.

Рассматривается также технический углерод, обработанный кремнекислотой (обозначается – SCG), который разработан для того, чтобы уменьшить недостатки, вызванные применением кремнекислоты.

Продукт SCC получают, например, в результате реакции гидролиза кремнеземного натрия при добавке серной кислоты в суспензии; технического углерода. Этот метод предлагает обработку технического углерода после его получения, так что наполнитель SCG сохраняет свойства применяемого технического углерода, причем содержание кремнекислоты может изменяться до заданной величины. Количество силанольных групп при этом такое же, как у осажденной кремнекислоты.

В качестве альтернативы кремнекислоте с сохранением свойств протекторных резин ф. «Дегусса» предлагает новые марки инверсионного технического углерода, например, EB; 136 и EB 137. Вязкоупругие свойства резин, усиленных инверсионным техническим углеродом; являются промежуточными между этими свойствами резин с кремнеземом и техническим углеродом печного типа. Свойств резин с EB137 ближе к свойствам резин с кремнеземом. Технологические свойства резиновых смесей с инверсионным техническим углеродом существенно превосходят технологические свойства смесей с кремнеземом. Введением технологических добавок достигается дальнейшее улучшение перерабатываемое смесей с инверсионным техническим углеродом. Стоимость единицы объема резиновой смеси с кремнеземом на 25 % выше стоимости из смесей с инверсионным техническим углеродом.

Параметры процесса получения осажденных кремнекислотных наполнителей, такие как температура и режим осаждения, pH среды, концентрация раствора силиката натрия, концентрация кислоты, интенсивность перемешивания, режим и температура сушки оказывают большое влияние на природу и качество получаемого продукта.

В зависимости от назначения и показателей качества, согласно ГОСТу 18307-78, белая сажа должна

выпускаться четырех марок: БС-30, БС-50, БС-100 и БС-120.

Средний размер частиц белой сажи:

БС-30 – 60 – 108 нм;

БС-50 – 50 – 77 нм;

БС-100 – 23 – 34 нм;

БС-120 – 19 – 27 нм.

В зависимости от способа получения и обработки продукт содержит больше или меньше связанной воды, причем изменяется и форма связи воды с SiO_2 – от прочной химической и координационной до слабой адсорбционной. Белую сажу получают двумя основными методами: жидкофазным и газофазным. Жидкофазный метод заключается в осаждении аморфной кремнекислоты из растворов силиката натрия кислыми реагентами (соляной кислотой, углекислотой и др.) при 70 – 90°C обычно в присутствии солей металлов II или III группы [41]. Полученный продукт фильтруют, промывают и сушат. В зависимости от условий осаждения и природы коагулянтов белая сажа получается кислой, нейтральной или щелочной. Сухой продукт подвергают размолу. Степень дисперсности и пористости частиц белой сажи зависит от природы агента разложения (вещества, разлагающего силикат) и коагулянта, условий осаждения, фильтрации и сушки. При двух последних операциях возможно агрегирование частиц вследствие дальнейшей конденсации поликремниевых кислот. Поэтому условия фильтрации и сушки тщательно регламентируются. Газофазный метод получения белой сажи (типа аэросил) заключается в гидролизе четыреххлористого или четырехфтористого кремния водяным паром (точнее гремучей смесью) при 1000 – 1100°C. Получается малогидратированный и очень чистый продукт высокой дисперсности и незначительной пористости [42]. Однако этот способ отличается большими затратами энергии,

высокой стоимостью сырья и образованием большого количества побочного продукта

(НС1), который необходимо рационально использовать. Разновидностью метода является гидролиз четыреххлористого кремния парами воды при невысоких температурах - аэрогельный способ. Помимо получения белой сажи жидкофазным и газофазным методами разработан метод получения так называемых силикатных и силикатномасляных каучуков путем холодного осаждения двуокиси кремния при коагуляции каучука. Основными недостатками белой сажи, ограничивающими ее применение в резиновой промышленности, является большая, чем у углеродной сажи, плотность и худшая смачиваемость каучуками. Для улучшения смачиваемости углеводородами (каучуками) сажу подвергают карбофилизации (гидрофобизации) - обработке поверхностно-активными веществами, которые адсорбируются полярными группами на поверхности кремнезема [43]. В таблице 8 приведены стандартные параметры белых саж.

Таблица 8
Стандартные параметры белых саж

Внешний вид	БС-30	БС-50	БС-100	БС-120
	Порошок и непрочные комочки белого цвета			Порошок и непрочные гранулы белого цвета
1	2	3	4	5
Массовая доля двуокиси кремния, в % не менее	85	76	86	86
Массовая доля влаги, в % не более	6,5	6	6,5	6,5

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5
Потери в массе при прокаливании, в %	4,5-7,5	7,0-10,0	5,0-7,0	3,5-7,0
Массовая доля железа в пересчёте на окись железа, в % не более	Не нормируется	0,03	0,15	0,17
Массовая доля алюминия, в пересчёте на окись алюминия, в % не более	Не нормируется	0,1	0,15	0,1
Массовая доля хлоридов (Cl), в % не более	Не нормируется	0,6	1	1
Массовая доля сульфидов, в % не более	Не нормируется			0,2
Массовая доля кальция и магния в пересчёте на окись кальция, в % не более	0,5	7	0,8	0,8
Массовая доля щелочности в пересчёте на окись натрия для порошкообразной, в % не более	0,9	1,8	Не нормируется	1,1
Массовая доля щелочности в пересчёте на окись натрия для гранулированной	–	–	–	0,5

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5
й, в % не более	–	–	–	0,5
РН водной вытяжки:				
для порошкообразной	8,0-10,0	9,0-10,5	7,0-8,5	8,0-9,5
для гранулированной	–	–	–	7,0-8,5
Массовая доля для фторидов (F), %, не более	2,5	Не нормируется		

На современном этапе исследований установлено, что кремнекислотные наполнители обладают первичной и вторичной структурой. По аналогии с техническим углеродом первичная структура обусловлена формой и размерами первичных агрегатов, вторичная – степенью упаковки агрегатов и объединения их в агломераты [44].

Пирогенетические кремнеземы отличаются высокой чистотой, однородностью, дисперсностью, практически не содержат «связанной» воды в своём составе (безводные кремнеземы). На поверхности частиц таких кремнезёмов присутствуют преимущественно изолированные гидроксильные группы (около 40 % силанольных групп), которые не способны вступать в реакции конденсации между собой с выделением воды. Внутренние силанольные группы (остальные 60 % силанольных групп кремнезёма) расположены внутри решетки и стабильны вплоть до 500°C.

Типы гидроксидов на кремнеземе и реакция конденсации соседних гидроксидов.

Пирогенетические и, особенно, осаженные кремнеземы, имея гидрофильную природу, активно

адсорбируют влагу из окружающей среды. Адсорбционная молекулярная вода связывается с поверхностью частиц кремнезема посредством водородных связей [45]. Десорбция молекулярной воды с поверхности кремнезема начинается уже при смешении.

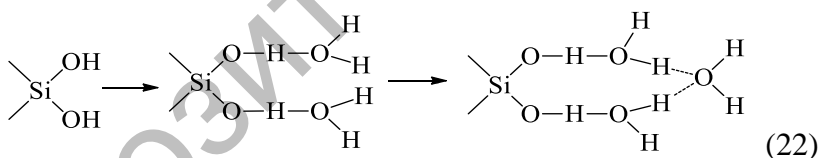
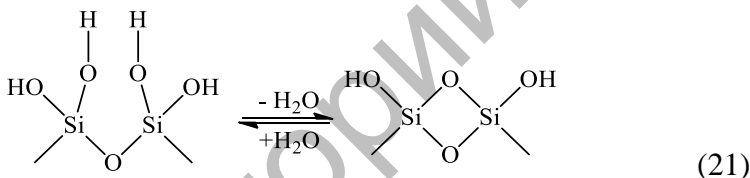


Схема образования водородных связей между макромолекулами воды и поверхностью кремнезем.

Коллоидная кремнекислота является более полярным наполнителем по сравнению с техуглеродом. Поэтому она лучше взаимодействует с полярными полимерами. В каучуках общего назначения взаимодействие кремнезема и каучука меньше, чем в случае с техническим углеродом. В таких каучуках частицы кремнекислоты, прежде всего, взаимодействуют между собой, образуя прочные

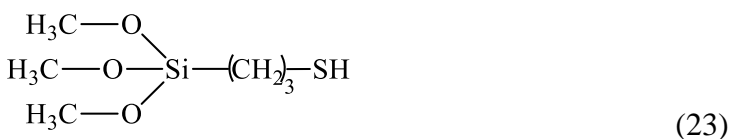
агломераты. Это приводит к тому, что при введении кремнекислотных наполнителей в резиновые смеси на основе неполярных каучуков, наблюдается значительное увеличение вязкости смесей при незначительных степенях наполнения, и сам кремнезем плохо распределяется в объеме смеси.

Кроме того, если сравнивать основные характеристики (диаметр частиц, удельную поверхность, структурность) печного ТУ (например П-234) и кремнекислотного наполнителя (например БС-120), то последний должен быть более активным усиливающим наполнителем, поскольку имеет меньший диаметр частиц, большую удельную поверхность, большую структурность. Однако на практике этого не наблюдается. Очевидно, причиной меньшей активности кремнезёмов также является высокая концентрация силанольных групп на поверхности частиц, что делает поверхность гидрофильной и, как следствие, каучукофобной [46].

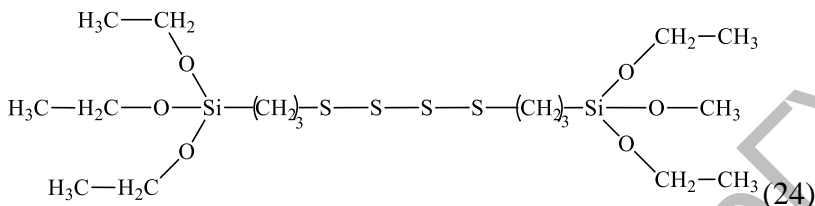
Применение кремнекислоты совместно с модифицирующими веществами (их также называют «связующими агентами») позволяет изменить характер взаимодействия кремнекислотного наполнителя с полимером. При этом повышается взаимодействие «кремнекислота-полимер» и улучшаются свойства вулканизатов.

В качестве связующих агентов наиболее эффективны бифункциональные силаны. Наибольшее распространение получили силаны следующего строения:

1. 3-меркаптопропилтриметоксисилан (MPS-M)



2. Бис(триэтоксисилилпропил)тетрасульфид (TESPT, Si-69)



Первая стадия – гидрофобизирование поверхности кремнекислоты – протекает очень быстро, однако в этой реакции участвуют только те силанольные группы, для которых нет стерических препятствий.

Структура вулканизационной сетки, получающейся при сшивании с помощью TESP (Si-69), коренным образом отличается от структуры, которая образуется при применении обычных вулканизирующих агентов (сера с ускорителем, перекиси, тиурамы) (рис. 1).

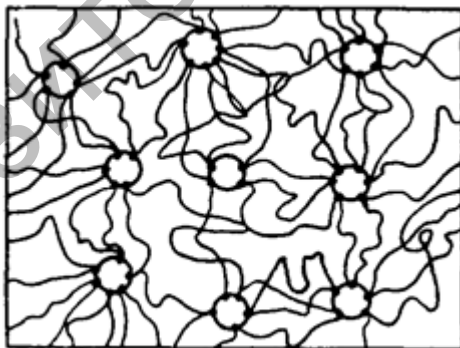


Рис. 1. Структура частицы кремнезема

При вулканизации обычными вулканизирующими агентами химические связи между макромолекулами

каучука образуются преимущественно внутри эластомерной матрицы. При применении силановых сшивающих агентов имеет место не сшивание «каучук-каучук» в среде эластомерной матрица, а взаимодействие «каучук – наполнитель». Частица кремнезема выступает как «множественный» центр сшивания.

1.2.2 Синтез и анализ кремнеземных наполнителей жидкого стекла

Получение жидкого стекла производилось в автоклаве-нагревателе, изготовленном из листовой стали толщиной 10 мм. Реакционное пространство в виде цилиндра, герметически закрытого крышкой, имеет объем 0,001 м³. Ко дну реакционного пространства подведены труба для выпуска пара и труба для выпуска готового продукта.

Вокруг цилиндра устроен нагревательный кожух, к которому подводится через трубу пар. Давление в реакционном пространстве и кожухе измеряется манометрами.

Пар, с помощью которого производится нагревание смеси, выпускается в нагревательный кожух и по мере необходимости в реакционное пространство, что дало возможность избежать излишнего разбавления едкой щелочи и получаемого жидкого стекла.

Изначально готовят раствор щелочи. При постоянном помешивании в 328 г воды было добавлено 61,28 г едкого натра. Массы добавляемых веществ рассчитывались исходя из следующих пропорций:

59,35 % воды: 32,25 % микросилики: 8,3871 % едкого натра (сухого)

Далее при постоянном перемешивании добавляют 110 г микросилики – в данном случае носителя диоксида кремния. Полученный раствор загружается в автоклав.

Обработка массы производилась под давлением 5 Мпа и при температуре 90°C.

Об окончании реакции свидетельствует прекращение выделения водорода. Осадки гидроокисей металлов отстаивались в течение 5 дней, стекло промывалось 3 раза артезианской водой. Осадок гидроокисей металлов массой 9,5 г был осушен и имел черный цвет.

Определение массовой доли двуокиси кремния. Метод основан на разложении жидкого стекла растворением в горячей воде, двойном обезвоживании кремниевой кислоты в солянокислой среде, выделении и прокаливании осадка, отгонке кремниевой кислоты в воде четырехфтористого кремния.

Аппаратура, реактивы, растворы

Печь муфельная лабораторная с температурой 1000 – 1100 °С.

Тигли с крышками платиновые по ГОСТ 6563-75, тигли N 100-7 или N 100-8, крышки N 101-7 или 101-8.

Чашки фарфоровые по ГОСТ 9147-80, N 4.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч. разбавленная (1:1).

Кислота фтористоводородная (плавиковая) по ГОСТ 10484-78, х.ч.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, х.ч.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75, 1%-ный раствор.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87, высшего сорта.

Метиловый оранжевый по нормативно-технической документации, приготовление раствора по ГОСТ 4919.1-77.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Навеску жидкого стекла массой 1,5 – 2 г помещают на часовое стекло или в бюкс и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г. Навеску многократно смывают горячей

водой в фарфоровую чашку. В полученный раствор объемом 100 – 120 см добавляют при помешивании стеклянной палочкой 2 – 3 капли метилового оранжевого и соляную кислоту до покраснения раствора и избыток 3 – 4 см. Чашку помещают на кипящую водяную баню и выпаривают при помешивании почти досуха. Образовавшийся твердый остаток солей осторожно растирают стеклянной палочкой до порошкообразного состояния. Нагревают на водяной бане до полного исчезновения запаха хлористого водорода. Полноту удаления хлористого водорода можно проверить также с помощью палочки, смоченной раствором аммиака. Для более полного обезвоживания кремниевой кислоты чашку держат на водяной бане еще 2 ч.

Высушенный и охлажденный осадок смачивают 3 – 4 см соляной кислоты и, прикрыв чашку часовым стеклом, выдерживают 15 – 20 мин и приливают в чашку 70 – 75 см горячей воды. Раствор вместе с осадком перемешивают стеклянной палочкой, дают осадку в чашке раствориться (не более 10 мин). Затем жидкость декантируют на фильтр «белая лента». Осадок промывают три-четыре раза декантацией небольшими порциями горячей воды, переносят его на фильтр и продолжают промывание до полного удаления в промывных водах иона хлора (проба с азотнокислым серебром).

Кремниевую кислоту выделяют вторично, выпаривая полученный фильтрат вместе с промывными водами в той же фарфоровой чашке на кипящей водяной бане почти досуха, и повторяют при этом все предыдущие операции, за исключением промывания декантацией.

Оба фильтра с осадками кремниевой кислоты подсушивают до слегка влажного состояния, осторожно заворачивают внутрь края фильтра, закрывая им осадок, и плотно укладывают конусом вверх в предварительно прокаленный и взвешенный тигель [47].

Содержимое тигля осторожно озоляют и прокаливают в лаборатории электропечи при температуре 1000 – 1100°С. Охлажденный в эксикаторе тигель с осадком взвешивают и повторяют прокаливание до постоянной массы.

Прокаленный осадок обрабатывают несколькими каплями разбавленной серной кислоты и 5 – 7 см фтористоводородной кислоты. Полученную смесь выпаривают на воздушной бане досуха. Затем сухой остаток солей прокаливают при постепенном повышении температуры до 1000 – 1100°С в муфельной печи в течение 15 – 20 мин. После охлаждения в эксикаторе тигель с остатком взвешивают.

Обработка результатов

Массовую долю двуокиси кремния в процентах вычисляют по формуле

$$X = (m_1 - m_2) * 100 / m \quad (29)$$

где m_1 – масса тигля с осадком двуокиси кремния до испытания на чистоту, г; m_2 – масса тигля с остатком после испытания на чистоту, г; m – масса навески жидкого стекла, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,3 %.

Ускоренным методом определяли силикатный модуль согласно ГОСТУ «Метод основан на последовательном титровании раствором соляной кислоты жидкого натриевого стекла и раствором гидроокиси натрия до получения бесцветного раствора.

Аппаратура, реактивы, растворы

Весы лабораторные по ГОСТ 24104-88.

Колбы конические вместимостью 250 и 2000 см³ по ГОСТ 1770-74,

Колба мерная вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 1770-74.

Цилиндр мерный вместимостью 100 и 1000 см³ по ГОСТ 1770-74.

Капельница лабораторная стеклянная вместимостью 50 см³ по ГОСТ 25336-82.

Воронка стеклянная диаметром 56-100 мм по ГОСТ 25336-82.

Бюретка вместимостью 2 или 5 см³ по ГОСТ 20292-74.

Пипетка вместимостью 2 см³ по ГОСТ 20292-74.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026-76.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, раствор 0,5 моль/дм³.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, раствор 0,5 моль/дм³.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463-76, ч.д.а.

Калий хлористый по ГОСТ 4234-77, ч.д.а.»

Смешанный кислотно-основной индикатор, полученный смешиванием равных объемов 0,2%-ного спиртового раствора метилового красного и 0,1%-ного спиртового раствора метиленового голубого, приготовленного при слабом нагревании «(ГОСТ 4919.1-77, ГОСТ 4919.2-77)».

Вода дистиллированная по «ГОСТ 6709-72».

Приготовление растворов фтористого натрия и хлористого калия

60 г фтористого натрия и 100 г хлористого калия взвешивают с погрешностью не более 0,5 г, переносят в коническую колбу вместимостью 2000 см³ и добавляют из мерного цилиндра 1000 см³ дистиллированной воды. После суточного отстаивания раствор фильтруют.

Проведение испытания

В коническую колбу вместимостью 250 см³ вводят пипеткой от 5 до 7 капель исследуемого раствора жидкого стекла и добавляют из мерного цилиндра 70 – 80 см³ дистиллированной воды и 5-7 капель раствора смешанного кислотного-основного индикатора. Исследуемый раствор титруют раствором соляной кислоты 0,5 моль/дм³ с применением бюретки с ценой деления 0,01 см³ вместимостью 2 и 5 см³ до изменения зеленовато-голубой окраски в фиолетовую (V).

Затем добавляют из мерного цилиндра 50 см³ раствора смеси фтористого натрия и хлористого калия, после чего добавляют из бюретки с ценой деления 0,1 см³ вместимостью 25 см³ раствор соляной кислоты 0,5 моль/дм³ до изменения зеленовато-голубой окраски в устойчивую фиолетовую (V₁).

Избыток кислоты оттитровывают 0,5 моль/дм³ раствором гидроокиси натрия до перехода фиолетового цвета в зеленовато-голубой (V₂).

Обработка результатов

Силикатный модуль (M) вычисляют по формуле:

$$M = V_1 - V_2 / 2V \quad (30)$$

где V – объем раствора соляной кислоты, использованный при титровании, см³; V₁ – объем добавленного раствора соляной кислоты, см³; V₂ – объем раствора гидроокиси натрия, использованный при титровании, см³.

Проводят не менее двух параллельных испытаний.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 1%.

Плотность определяли ареометром, реактивы и растворы использовались согласно соответствующим ГОСТам:

«Набор ареометров плотностью от 0,70 до 1,84 г/см³ с погрешностью не более 0,001 г/см³.»

«Термометр 3-Б2 по ГОСТ 215-73».

«Цилиндр вместимостью 500 см³ по ГОСТ 1770-74».

Проведение испытания

«Пробу жидкого стекла объемом около 500 см³ доводят до температуры (20 ± 0,5) ° С. Выливают в мерный цилиндр с термометром. Медленно погружают в раствор выбранный из набора ареометр. Проверяют, чтобы температура жидкого стекла была от 19,5 до 20,5°С, и удаляют термометр. Когда ареометр достигнет положения равновесия, слегка нажимают на него и ожидают его возвращения в положение равновесия. Ареометр, погруженный в жидкость, не должен касаться стенок цилиндра, для чего диаметр цилиндра должен быть на 3-4 см больше диаметра ареометра».

Синтез белой сажи

Полученное жидкое стекло нагревают до 70°С при постоянном помешивании. Путем подбора было выявлено, что на каждые 50 мл жидкого стекла необходимо 5 мл соляной кислоты, до прекращения выпадения белого осадка – белой сажи.

Затем под вакуумом через воронку Бюхнера осадок промывается до нейтральной рН горячей водой. рН проверяется индикаторной бумагой. Промыть необходимо 5 – 6 раз. Далее влажный белый осадок необходимо поставить в сушильный шкаф при 100°С на несколько часов до полной осушки. Полученный белый мелкодисперсный порошок непосредственно является белой сажой.

Определение массовой доли двуокиси кремния.

Аппаратура, реактивы и средства измерений согласно ГОСТ 18307-78. Проведение анализа

Взвешивают 0,50 – 0,55 г белой сажи (результат в граммах записывают с точностью до четвертого

десятичного знака), помещают в фарфоровую чашку, осторожно приливают 20 см³ соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и упаривают на водяной бане досуха. Затем еще дважды упаривают в 5 см³ соляной кислоты.

Осадок высушивают до исчезновения запаха кислоты, приливают 10 см³ 10 %-ного раствора соляной кислоты. 50 см³ горячей воды, фильтруют через два плотных фильтра. 4 – 5 раз промывают горячим раствором соляной кислоты, разбавленной 5:95, и два раза горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, предварительно прокаленный до постоянной массы, затем высушивают, полностью озоляют, помещают в муфельную печь, нагретую до 300 – 400°С, нагревают до (900±25)°С, прокаливают до достижения постоянной массы и после охлаждения в эксикаторе взвешивают (результат в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака).

Обработка результатов

Массовую долю двуокиси кремния в процентах вычисляют по формуле

$$X = m_1 \cdot 100 / m \quad (30)$$

где m_1 – масса осадка после прокаливания, г; m – масса навески, г.

Для сажи марки БС-30 массовую долю двуокиси кремния вычисляют по формуле:

$$X = X + 0,7907 \cdot X \quad (31)$$

где X_c – массовая доля фторидов, %; 0,7907 – коэффициент пересчета массы фтор-иона на двуокись кремния.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. абсолютное расхождение между которыми

не превышает допускаемое расхождение, равное 0,5 %, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Определение массовой доли влаги «Аппаратура, посуда и реактивы использовались согласно ГОСТ 18307-78.

В стаканчике для взвешивания, предварительно высушенном при $100 - 105^{\circ}\text{C}$ до достижения постоянной массы, взвешивают 1,5 – 1,7 г белой сажи (результат в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака). Стаканчик для взвешивания с навеской высушивают при $100 - 105^{\circ}\text{C}$ до достижения постоянной массы и после охлаждения в эксикаторе взвешивают (результат в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака).

Обработка результатов

Массовую долю влаги в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = (m_1 - m_2) * 100 / m \quad (32)$$

где m_1 – масса бюксы с белой сажой до высушивания, г; m_2 – масса бюксы с белой сажой после высушивания, г; m – масса навески, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,25 %, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Определение потерь в массе при прокаливании согласно ГОСТ 18307-78.

В тигле, предварительно прокаленном при $(900 \pm 25)^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы, взвешивают 1,0 – 1,1 г белой сажи (результат в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака). Тигель с навеской

помешают в холодную муфельную печь, нагревают до $(900 \pm 25)^\circ\text{C}$. прокаливают до достижения постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают (результат в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака).

Обработка результатов

Потери в массе при прокаливании (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = (m_1 - m_2) \cdot 100 / m - X_1 \quad (33)$$

где m_1 – масса тигля с белой сажей до прокаливания, г; m_2 – масса тигля с белой сажей после прокаливания, г; m – масса навески, г; X_1 – массовая доля влаги, %.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,25 %, при доверительной вероятности 0,95.

Для определения рН водной вытяжки были использованы реактивы, приборы и средства измерения согласно ГОСТ 18307-78.

Взвешивают 5,0 – 5,1 г белой сажи (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака), переносят в стакан вместимостью 200 – 300 см³, приливают 100 см³ дистиллированной воды и перемешивают суспензию в течение 5 мин на магнитной мешалке. После 20 мин отстаивания суспензии осветленную жидкость сливают в другой стакан. Подготавливают рН-метр к работе и определяют рН водной вытяжки в соответствии с инструкцией к прибору.

Обработка результатов

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми

не превышает допускаемое расхождение, равное 0,1 величины рН. при доверительной вероятности $P = 0,95$.

1.2.3 Области применения коллоидной кремнекислоты

Силоксановые и силанольные группы являются основной причиной гидрофильных (каучукофобных) свойств немодифицированной органосиланами кремнекислоты. Концентрация этих групп достаточно высока, по отношению к концентрации функциональных групп на поверхности ТУ. Гидроксильные группы на поверхности диоксида кремния имеют свойства высокого обменного взаимодействия. Это проявляется, прежде всего, в ассоциации частиц наполнителя в полимерной матрице, в результате чего резина приобретает высокую вязкость уже при низком содержании наполнителя. Увеличение содержания наполнителя вызывает чрезмерный износ и разрушение технологического оборудования [48].

Присутствие адсорбционной воды затрудняет смачивание поверхности кремнекислоты полимером и ее диспергирование в эластомерной матрице. Повышенная исходная влажность кремнекислоты, вызванная, как правило, неправильным режимом хранения, отрицательно влияет на технологические свойства резиновых смесей, вызывает пористость и образование пузырей в резине, преждевременную вулканизацию.

Силанольные группы, концентрация которых особенно высока на поверхности осажденных кремнеземов, являются кислотными. Кислые кремнеземы замедляют скорость реакции вулканизации, увеличивают время вулканизации и снижают степень структурирования в серных вулканизатах.

По сравнению с резинами, наполненными техническим углеродом, вулканизаты, содержащие немодифицированные кремнезем, характеризуются:

- повышенным сопротивлением порезам и расслаиванию рисунка протектора (+);
- меньшим сопротивлением абразивному износу (-);
- повышенным теплообразованием (-);
- повышенным сопротивлением скольжению (+);
- повышенной адгезией к армирующим материалам (+).

Применение немодифицированных кремнезёмов.

В небольших дозировках (до 5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука) немодифицированные гидратированные кремнеземы применяются в резинах для повышения прочности связи резины с армирующими материалами (текстильными и латунированным металлокордом) [49].

Вулканизаты с кремнеземом в качестве усиливающего наполнителя по свойствам уступают вулканизатам с активным техническим углеродом. Использование смеси технического углерода и кремнезема позволяет повысить сопротивление расслаиванию, раздиру и выкрашиванию элементов проектора. Так, добавление 10 – 25 масс.ч. кремнезема в резиновые смеси, содержащие технический углерод, позволяет улучшить сопротивление протекторных резин механическим повреждениям и повышает коэффициент сцепления протектора с дорожным покрытием. Однако увеличение сопротивления скольжению (т.е. повышение коэффициента сцепления) сопровождается снижением износостойкости, особенно при высоких степенях наполнения [50].

Пирогенетические кремнеземы применяются в качестве усиливающего наполнителя в резинах на основе силоксановых каучуков. Модифицированная кремнекислота. Как отмечалось выше, поверхностные свойства коллоидной кремнекислоты вызывают множество

технологических трудностей при ее применении в качестве усиливающего наполнителя. Кроме того, применение немодифицированной коллоидной кремнекислоты, например в шинных резинах, с одной стороны, способствует увеличению сопротивления порезам и расслаиванию рисунка протектора, а с другой – снижает сопротивление абразивному износу и повышает теплообразование. Сбалансировать эти свойства позволяет модифицирование поверхности кремнезема органическими веществами, прежде всего органосиланами [51].

Органосиланы, адсорбируясь и взаимодействуя с поверхностью кремнекислоты, способствуют повышению каучукофилности ее частиц. Адсорбция органических веществ существенно улучшает смачивание наполнителя каучуком и диспергируемость кремнезема. Гидрофобизирование поверхности кремнезема ведет к резкому понижению вязкости резиновых смесей по Муни. При этом, значения вязкости имеют тот же порядок, что и при применении высокоактивных типов технического углерода.

Вулканизаты и резиновые смеси, наполненные кремнекислотным наполнителем или смесью технического углерода и кремнекислоты и вулканизуемые органосиланом TESP характеризуются:

- хорошими технологическими свойствами,
- высокой стойкостью к реверсии;
- высоким пределом прочности при разрыве;
- высокой прочностью при раздире;
- высокой твердостью по Шору;
- высокой эластичностью;
- низким теплообразованием;
- хорошими динамическими свойствами;
- низкой деформацией при сжатии;

- низким сопротивлением качению и повышенным сцеплением с мокрой дорогой (что важно для протекторных резин зимних шин);

- превосходной стойкостью к старению в атмосфере горячего воздуха и незначительном разрастании трещин после старения [52].

Применение модифицированных кремнеземов. Модифицированные Si – 69 кремнекислотные наполнители применяют:

- в боковине легковых шин, частично заменяя (до 50 %) полуактивный технический углерод N-550. При этом снижается теплообразование, увеличивается разрывная прочность, повышается стойкость к тепловому старению. Применение белых саж типа HS-200, HS-300 позволяет повысить адгезию к корду при полном исключении технического углерода;

- в протекторе грузовых и легковых шин, заменяя до 50 % активного технического углерода H-220. Отмечается снижение теплообразования и повышение сопротивления разрастанию трещин, без ухудшения износостойкости [53].

В частности, систему «кремнекислота – органосилан (типа Si-69)» широко применяют в шинной промышленности такие компании, как Continental, Goodyear, Michelin и др. Применяются аналогичные системы и на российских шинных заводах.

Самый значительный эффект частичного замещения активного технического углерода высокоактивным кремнеземом, модифицированным Si-69, – уменьшение гистерезиса. Другой важный момент – значительное повышение сопротивления раздиру и выкрашиванию элементов протектора и увеличение сопротивления старению. Система «коллоидная кремнекислота/силан» также позволяет снизить сопротивление качению протекторных резин, при сохранении сцепных характеристик и достаточно высокой износостойкости.

Такое сочетание свойств у протекторных резин позволяет снизить потери на качение покрышки в целом и, тем самым, повысить топливную экономичность автомобиля. Покрышки, имеющие меньшие потери на качение, называют «зелеными» шинами. При оптимальном построении рецептуры резин, модифицированные кремнеземы позволяют уменьшить сопротивление качению на 9 %, а при правильном подборе вулканизирующей группы и на 30 %, при сохранении уровня сцепления с мокрой дорогой и при минимальных потерях износостойкости [54].

Однако, приводя преимущества использования кремнезема, необходимо отметить и недостатки. Во-первых, применение коллоидной кремнекислоты приводит к повышению энергозатрат на производство резиновых смесей, поскольку приходится использовать энергоёмкое многостадийное смешение. Во-вторых, сама кремнекислота и специальные сшивающие агенты также существенно повышают стоимость резины.

1.2.4 Производство кремнеземных наполнителей

Белая сажа, или активный диоксид кремния, ($m\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), представляет собой тонкодисперсную осажденную гидратированную двуокись кремния, содержащую 85 – 95 % SiO_2 , а также примеси оксидов магния, алюминия, железа и натрия. Белая сажа – активный минеральный наполнитель, используемый в шинной, химической, резинотехнической, легкой и других отраслях промышленности. Диоксид кремния (оксид кремния (IV), кремнезём) – бесцветные кристаллы, с температурой плавления 1713 – 1728°C, обладающие высокой прочностью и твердостью [55].

В настоящее время кроме природных форм диоксида кремния существует большое количество синтетических

видов. Синтетический кремнезем находит широкое промышленное применение. Его используют как наполнитель в производстве резин, в качестве добавки и вспомогательного вещества в пищевой и фармацевтической промышленности, зубных паст.

Применение белой сажи в качестве наполнителя основано на ее свойстве образовывать непрерывную сетчатую структуру вследствие взаимодействия между частицами полимера и диоксида кремния, что приводит к качественному изменению состояния макромолекул полимера, снижению растворимости полимеров и тенденции к кристаллизации, повышению их модуля эластичности и прочности. Введение белой сажи в полимер приводит также к повышению предела прочности получаемых материалов.

Чаще всего синтетический кремнезем получают осаждением из раствора силиката натрия (осажденный диоксид кремния и силикагель) и пламенным гидролизом летучих кремнийсодержащих веществ (пирогенный диоксид кремния, аэросил). Исходным сырьем для выработки синтетического диоксида кремния является песок (кварц). Способ получения определяет свойства конечного продукта: размер и форму частиц, наличие или отсутствие пор, свойства поверхности.

Белая сажа представляет собой диоксид кремния, который получается осаждением из раствора силиката натрия (жидкого стекла) кислот, с последующей фильтрацией, промывкой и сушкой [56].

Основными недостатками белой сажи, ограничивающими ее применение в резиновой промышленности, является большая, чем у углеродной сажи, плотность и худшая смачиваемость каучуками. Для улучшения смачиваемости углеводородами (каучуками) сажу подвергают карбофилизации (гидрофобизации) – обработке поверхностно-активными веществами (ПАВ),

которые адсорбируются полярными группами на поверхности кремнезема. Силикагель представляет собой высушенный гель кремниевой кислоты пористого строения с сильно развитой внутренней поверхностью. Технический силикагель получают взаимодействием раствора силиката натрия с серной кислотой или серноокислым алюминием, содержащим свободную серную кислоту, с последующей промывкой и сушкой образовавшегося продукта. Твёрдый гидрофильный сорбент – силикагель выпускают в виде зёрен или шаровидных гранул размером от 5 – 7 мм. Различные марки силикагелей имеют средний эффективный диаметр пор 20 – 150 Å и удельную поверхность 102 – 103 м²/г.

Активация адсорбента происходит при удалении адсорбированной на его поверхности воды путем нагревания геля до 150 – 200°C. При нагревании до температур 200 – 400°C активность теряется в результате образования связей Si – O, происходящего с отщеплением воды. Эта стадия обратима. При нагревании выше 400°C размер поверхности силикагеля уменьшается необратимо. Основное применение силикагели находят при осушке воздуха, промышленных газов и жидкостей. Также силикагели хорошо сорбируют пары многих органических веществ, что позволяет их использовать в промышленной очистке различных масел, при обессеривании нефтяных отгонов и удаления из нефти высокополимерных смолистых веществ. Адсорбционные свойства продукта находят применение в хроматографии, для поглощения водяных паров и органических растворителей. Крупнопористые силикагели применяются как носители катализаторов. Также силикагель хорошо адсорбирует ядра радона-222 (и его изотопов) [57]. Пирогенный диоксид кремния (аэросил) – очень легкий высокодисперсный высокоактивный аморфный экстремально мелкозернистый порошок коллоидного

диоксида кремния, с размером частиц от 5 до 40 нм, с выраженными адсорбционными свойствами. Получают взаимодействием газообразного четыреххлористого кремния с парами воды. Пирогенная двуокись кремния выпускается под торговыми названиями Аэросил, HDK, Орисил, Асил, Осил. Пирогенный диоксид кремния – распространенный наполнитель для каучуков (особенно силиконовых). При добавлении пирогенного кремнезема в жидкие системы наблюдается эффект загущения, что имеет особо важное значение в производстве такой продукции как смазки, лаки, краски, клеи и т.п. Загущающую способность аэросила используют при получении гелей для мазевых основ. Адсорбционные свойства используют с целью стабилизации сухих экстрактов (уменьшается их гигроскопичность). В порошках применяют при изготовлении гигроскопичных смесей и как диспергатор. В фармацевтической промышленности применяется в качестве антифрикционного (опудривающего) вещества. Микрокремнезем (микросилика) представляет собой ультрадисперсный материал, состоящий из частиц сферической формы размером 0,1 – 0,3 мкм, получаемый в процессе газоочистки технологических печей при производстве кремнийсодержащих сплавов. Основным компонентом материала является диоксид кремния аморфной модификации. Микросилика является важнейшим компонентом при производстве бетонов. Микросилика придает бетону повышенную прочность, химическую стойкость, повышает плотность структуры бетона, его прочность и водонепроницаемость, а, следовательно, и долговечность бетонного камня [58].

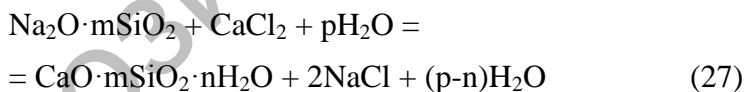
В зависимости от способа получения и обработки диоксид кремния содержит больше или меньше связанной воды, причем изменяется и форма связи воды с SiO_2 – от

прочной химической и координационной до слабой адсорбционной.

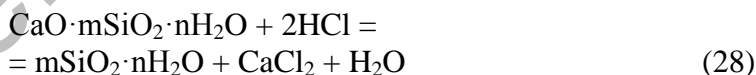
В настоящее время единственным производителем белой сажи на территории СНГ является российское ОАО «Сода» (г. Стерлитамак). На предприятии применяется технология, основанная на взаимодействии силиката натрия с раствором хлористого кальция и кислотами (так называемый, жидкофазный метод получения). Технология производства белой сажи включает несколько основных стадий:

1. Приготовление водных растворов силиката натрия. При растворении силиката натрия в гидротермальных условиях происходит его гидратация, т.е. присоединение воды к его составным частям. Далее происходит процесс гидролиза и расщепление силиката под действием воды, после чего следует процесс пептизации – распад агрегатов и коллоидное растворение диоксида кремния в водных растворах гидроксида натрия и электролитическая диссоциация перешедших в водный раствор молекул силикатов [59 – 62].

Получение суспензии полупродукта – силиката кальция:



Получение суспензии белой сажи:

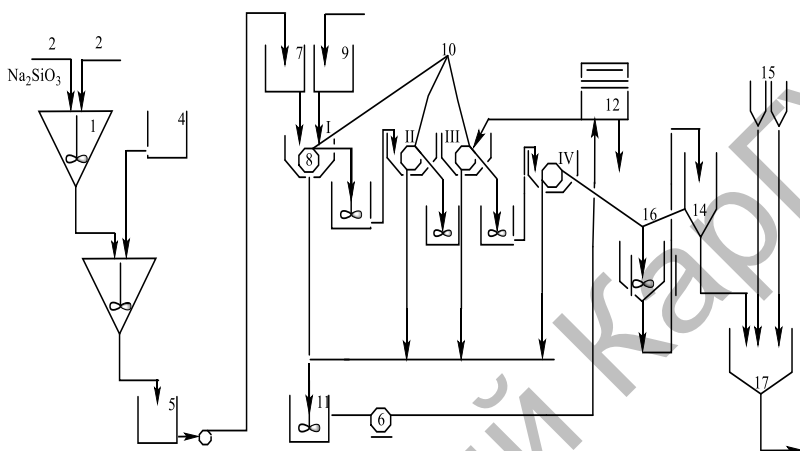


В ряде случаев вместо соляной кислоты на данном этапе применяют серную кислоту.

2. Фильтрация и отмывка осадка белой сажи от ионов кальция, натрия и хлора.

3. Сушка белой сажи.

Технологическая схема получения белой сажи представлена на рисунке 2:



1 – реактор для осаждения силиката кальция; 2 – ротаметры; 3 – реактор для осаждения белой сажи; 4 – напорная емкость для соляной кислоты; 5 – емкость; 6 – насосы; 7 – напорная емкость для суспензии белой сажи; 8 – вакуум-фильтр; 9 – напорная емкость для раствора ПАВ; 10 – репульпаторы; 11 – сборник промывных вод; 12 – фильтр; 13 – репульпатор пасты белой сажи; 14 – распылительная сушилка; 15 – циклоны; 16 – печь; 17 – бункер готовой продукции.

Рис. 2. Технологическая схема получения белой сажи

Суспензию силиката кальция получают в реакторе 1, в который через ротаметр 2 поступает отфильтрованный раствор силиката натрия с плотностью $1,1 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ и содержанием $3,4 \pm 0,2 \%$ Na_2O при температуре не ниже 50°C . Через второй ротаметр производства, которую предварительно разбавляют дистиллированной водой до концентрации $3 - 5 \%$ CaCl_2 . Для улучшения фильтрационных свойств будущей суспензии жидкость проходит через установку омагничивания. Полученная в

реакторе 1 суспензия силиката кальция идет самотеком в реактор разложения 3. Одновременно из напорной емкости 4 в реактор 3 подают разбавленную дистиллированной водой до концентрации 15 ± 2 % соляную кислоту. Значение рН процесса осаждения в реакторе поддерживают в пределах 4,0 – 6,0. Образовавшуюся суспензию белой сажи направляют в сборник 5, откуда насосами 6 перекачивают в сборник 7, откуда она поступает на фильтрацию в корыто вакуум-фильтра 8 первой ступени фильтрации. Для интенсификации процесса фильтрации в корыто первого фильтра из сборника 9 подают подогретый до 70°C раствор поверхностно-активного вещества. Образующуюся пасту белой сажи (30 % влажности) с поверхности барабана срезают ножом и направляют в репульпатор 10, который заливают дистиллированной водой или конденсатом. После репульпатора суспензию подают на второй барабанный вакуум-фильтр. Таким образом, узел барабанных вакуум-фильтров служит для промывки пасты белой сажи от хлорида кальция и других водорастворимых примесей. Получаемую после четвертого барабанного вакуум-фильтра пасту белой сажи направляют на сушилку, а промывные воды со всех фильтров – в сборник 11, а оттуда на фильтр 12. Отфильтрованные воды перемешивают с дистиллерной жидкостью или же используют для осаждения силиката кальция. Полученную на фильтре четвертого барабанного вакуум-фильтра пасту белой сажи направляют в репульпатор 13, где ее смешивают с дистиллированной водой или конденсатом. Затем полученную смесь подают в распылительную сушилку 14 с температурой 250°C , где она сушится топочными газами из печи 16. Для снижения температуры газов из топки (1100°C) их разбавляют воздухом. Высушенную до влажности 6,5 % белую сажу собирают в конической части сушилки 14, откуда подают в бункер 17 для готовой

продукции. Воздух с аппаратов 14 после прохождения через циклоны 15 удаляется вентилятором в атмосферу. Мелкие частицы белой сажи из циклонов также поступают в бункер 17, откуда белая сажа поступает на упаковочный конвейер [63]. По данным «Инфолайн», ведущие мировые производители осажденного диоксида кремния Evonik Degussa (Германия) и Rhodia (Франция) используют для его производства метод периодического сернокислотного осаждения кремнезема из раствора силиката натрия. На стадии осаждения кислотой конечные свойства продукта (удельная поверхность адсорбции, уплотняемость, pH, оптические свойства и т.д.) могут быть изменены за счет варьирования состава и концентрации реагентов, времени реакции, температуры и т.д. Далее следуют операции фильтрации, сушки и измельчения. На первой из них из полученного осадка вымываются образовавшиеся в ходе реакции соли [64]. Отфильтрованная суспензия с содержанием 15 – 30 % твердого вещества подвергается сушке. В связи с низким содержанием твердого компонента, сушка является самым энергозатратным этапом технологического процесса получения осажденного диоксида кремния. На последнем этапе полученная продукция может подвергаться измельчению для уменьшения размеров сформированных в процессе сушки агломератов частиц кремнезема. В России существуют проекты по производству белой сажи с высоким содержанием кремнезема путем кислотной обработки диатомитовых пород, а также путем выделения из хвостов обогащения датолитовых руд. Однако подобные технологии не реализованы в промышленных масштабах.

Глава 2

НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ РЕЗИН ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

2.1 Пластификаторы для резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков

Пластификаторы являются важнейшими компонентами резиновых смесей, которые вводятся для повышения их пластичности при приготовлении и последующей эксплуатации резин. При добавлении пластификаторов происходит снижение вязкости улучшение их технологических свойств. Все пластификаторы можно разделить на две большие группы: пластификаторы, предназначенные в основном для повышения морозостойкости резины (морозостойкие пластификаторы) и пластификаторы, предназначенные для улучшения технологических свойств (мягчители). Морозостойкие пластификаторы снижают температуры стеклования и текучести, мягчители снижают только температуру текучести и облегчают таким образом переработку резиновых смесей [65].

Наибольшее техническое значение имеют сложные эфиры на основе спиртов и ортофталевой, фосфорной, адипиновой, себаценовой, азелаиновой, тримеллитовой и других ди- и поликарбонатов алифатических и ароматических кислот. Физико-химические свойства некоторых пластификаторов этих классов приведены в приложении 1.

Эфиры фталевой кислоты – диоктилфталат (ДОФ), дибутилфталат (ДБФ) являются наиболее распространенными пластификаторами, удовлетворяющими самым разнообразным требованиям, предъявляемым к пластификаторам. Они хорошо

совмещаются с каучуками и придают резинам приемлимые прочностные, низкотемпературные и диэлектрические свойства. Резиновые смеси, содержащие фталаты, имеют достаточно высокую когезионную прочность, обеспечивающую стабильность процесса при каландровании, шприцевании и формовании. Однако они имеют повышенную летучесть и ухудшают огнестойкость резин. Морозостойкость резин обеспечивается лишь до -40°C [66].

Эфиры алифатических карбоновых кислот наиболее часто применяются для получения морозостойких резин. Их использование для других целей нецелесообразно из-за ухудшения при введении этих пластификаторов механических свойств вулканизатов (прочности и модуля при растяжении, сопротивления раздиру) [67], а также из-за высокой стоимости. Широкое распространение получили эфиры адипиновой, азелаиновой и себаценовой кислот и одноатомных спиртов (от л-бутилового до изодецилового).

Наиболее эффективными пластификаторами являются эфиры себаценовой кислоты. Однако их применение несколько ограничено, поскольку они имеют очень высокую стоимость по сравнению с остальными сложноэфирными пластификаторами.

Высокоэффективным пластификатором, значительно повышающим морозостойкость резин, является дибутилсебаценоат (ДБС). Он хорошо совместим с каучуками, имеет низкую вязкость, летучесть, высокую стойкость к экстрагированию водой, мылами и моющими средствами. ДБС может подвергаться экстрагированию углеводородами, что исключает возможность его применения в изделиях, контактирующих с такими средами. Применяется для изготовления резин на основе хлорпренового и бутадиен-нитрильного каучука и его введение обеспечивает кратковременную морозостойкость

до -60°C . Пластификатор кристаллизуется, кристаллизация ДБС в массе начинается при -12°C , однако хорошая морозостойкость обеспечивается тем, что в ячейках сетки поперечных связей в резине он находится в аморфном состоянии.

Диоктилсебацат (ДОС) по влиянию на свойства резин близок к ДБС. Он также эффективно повышает морозостойкость резин, но менее летуч, чем ДБС. Благодаря хорошим диэлектрическим характеристикам ДОС используется в производстве изоляции кабелей, работающих при низких температурах. Этот пластификатор, так же как и ДБС, не стоек к вымыванию из резин под действием углеводов [68].

Сложноэфирный пластификатор эфир ЛЗ-7 на основе синтетических жирных кислот $\text{C}_5\text{-C}_9$ и диэтиленгликоля ди(бутилкарбитол)формаль отличается более высокой пластицирующей способностью и меньшей летучестью. Резины на основе бутадиен-нитрильных, хлоропреновых и бутадиен-стирольных каучуков с этим пластификатором превосходят по морозостойкости аналогичные резины с ДБФ и приближаются к резинам с ДБС. Еще больше, чем эфир ЛЗ-7, к свойствам ДБС приближается пластификатор МП-604, который создан на основе эфира ЛЗ-7 в комбинации с нефтяным ароматизированным маслом. Он более эффективно улучшает морозостойкость резин и имеет более низкую стоимость.

Пластификатор ди(бутилкарбитол)формаль ДБКФ, который получают конденсацией монобутилового эфира диэтиленгликоля (бутилкарбитола) с формальдегидом, хорошо совмещается с ненасыщенными каучуками – бутадиен-нитрильным, хлоропреновым, эпихлоргидриновым, бутадиен-стирольным и значительно хуже с этиленпропиленовым и бутилкаучуком. В последнем случае при содержании в смеси более 20 массовых частей ДБКФ происходит выпотевание

пластификатора на поверхность резин [69].

По технологическим, пластоэластическим и физико-механическим характеристикам резиновые смеси на основе СКН-26 и Наирита с ДБКФ и ДБС практически одинаковы. Однако морозостойкость резин с ДБКФ выше, чем резин с ДБС, а летучие вещества из резин с ДБКФ выделяются медленнее, чем из резин с ДБС. Температура стеклования резиновой смеси на основе СКН-26 с ДБКФ в отличие от аналогичной смеси с ДБС монотонно снижается с увеличением содержания пластификаторов. При большом содержании ДБС в смеси (более 30 массовых частей) часть пластификатора, по-видимому, закристаллизовывается и не влияет на свойства резин при пониженных температурах. Поэтому применение ДБКФ в резинах на основе бутадиен-нитрильных каучуков и Наирита, по сравнению с ДБС, является более предпочтительным и в том случае, если необходимо ввести в резиновую смесь большое количество пластификатора (до 30-40 массовых частей) при сохранении высокой морозостойкости резин. Как и ДБС, ДБКФ несколько ускоряет кристаллизацию резин из кристаллизующихся каучуков [70-73].

В производстве резиновых изделий часто применяется комбинация пластификаторов ДБФ и ДБС, суммарная концентрация которых в резиновой смеси достигает 60-70 массовых частей. Эта комбинация эффективна в случае, если резиновое изделие должно сочетать высокую морозостойкость и твердость, незначительное набухание в маслах и консистентных смазках и малое накопление остаточной деформации сжатия. Такие требования предъявляются, например, к резинам бутадиен-нитрильного каучука, применяемым при изготовлении манжет автотормозов подвижного состава железных дорог и др. Было установлено, что для этих резин ДБКФ можно применять в комбинации с ДБФ вместо ДБС с некоторой

корректировкой содержания [74].

Пластификатор ДБКФ можно также использовать при создании резин с повышенной морозостойкостью (до -56°C) и малой газопроницаемостью на основе комбинации бутилкаучука с ЭПДК (70:30) с заменой 10-15 массовых частей вазелинового масла на 10-15 массовых частей ДБКФ. Пластификатор ДБКФ рекомендуют в качестве равноценного заменителя ДБС в рецептуре резиновых изделий для автомобилей, в рукавном производстве, в некоторых формовых изделиях, в деталях для железнодорожного транспорта и др.

Перспективными являются пластификаторы: ДАЭНДК- смесь сложных эфиров, полученных переэтиризацией диметилвых эфиров низших карбоновых кислот $\text{C}_4\text{-C}_6$ (адипиновой, глутаровой, янтарной) со смесью спиртов $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, ТХЭФ – трихлорэтилфосфат, ЭДОС – смесь диоксановых спиртов и высококипящих эфиров; ДБЭА – дибутоксиэтиладипинат; ПЭФ-1 – смесь монофениловых эфиров полиэтиленгликоля [75].

Данные о свойствах резин на основе БНКС-18АМН с различными пластификаторами приведены в таблице 9.

Таким образом, новые пластификаторы ДАЭНДК, ДБЭА, ТХЭФ, ЭДОС и ПЭФ-1 могут успешно применяться в резиновых смесях на основе полярных каучуков без ухудшения их пластозластических свойств, с сохранением базовых физико-механических показателей и морозостойкости вулканизатов. При этом себестоимость резинотехнических изделий снижается [76].

Для получения морозостойких изделий на основе неполярных каучуков, применяемых, например, в шинной промышленности, редко используются специальные добавки, повышающие морозостойкость резин.

Таблица 9

Физико-механические свойства резин на основе
БНКС-18АМН с различными пластификаторами

Показатель	Пластификатор (20 масс.ч.)							
	ДБС	ДБФ	ДОФ	ТХЭФ	ДБЗА	ДЭНДК	ПЭФ-1	ЭДОС
Максимальная вязкость, усл.ед.	75	78	94	118	80	92	88	119
Время начала подвулканизации, мин	19	19	17	9	18	18	8	15
Условная прочность при растяжении, МПа	11,4	11,3	12,5	13,9	12,3	11,6	12,7	12,4
Относительное удлинение при разрыве, %	150	150	150	130	150	160	140	130
Твердость по Шору А	82	80	83	85	83	83	83	86
Твердость по ИСО	77	77	82	85	81	80	81	82
Сопротивление раздиру, кН/м	42	39	42	43	40	36	37	41
Эластичность по отскоку, %	30	30	29	27	30	30	31	27
Относительная остаточная деформация сжатия, %	26,3	24,4	22,5	17,9	21,9	28,9	19,5	38,8
Температура хрупкости, °С	-52	-48	-48	-46	-50	-52	-48	-48
Коэффициент морозостойкости после сжатия при -45°С	0,45	0,22	0,22	0,20	0,33	0,51	0,25	0,22

Однако в рецептуре протекторных резин в целях повышения их морозостойкости возможно применение пластификатора Тофинол, представляющего собой смесь

эфиров элементоорганических кислот и длинноцепочечного предельного спирта, в том числе смешанных алкилароматических эфиров. При использовании этого пластификатора снижаются гистерезисные потери и теплообразование по сравнению с аналогичным материалом, содержащим масло ПН-6, которое используется обычно как мягчитель [77]. Несколько возрастает вязкость резиновой смеси и ускоряется вулканизация, остальные свойства изученных вулканизатов остаются на уровне свойств серийных резин или даже превосходят их по ряду показателей – в первую очередь по сопротивлению раздиру, истираемости и расчетному коэффициенту трения. Коэффициент морозостойкости резин при использовании пластификатора Тофинола возрастает вдвое.

Таким образом, в качестве пластификаторов, повышающих морозостойкость, используются в основном различные сложные эфиры. Они позволяют получать резины повышенной морозостойкости, улучшая при этом ряд других технических свойств материала. Однако при выборе пластификатора конкретного изделия следует учитывать условия эксплуатации РТИ, среды, с которыми приходится контактировать, чтобы не допустить вымывания пластификатора и обеспечить необходимый ресурс работы изделия.

В качестве технологических пластификаторов (мягчителей) находят применение масла растительного происхождения, однако широкого распространения они не получили [78].

2.2 Анализ каменноугольной смолы

В качестве исходного сырья была использована фракция первичной каменноугольной смолы (ПКС) к.к. 175°C, полученная на предприятии ТОО «Сары-Арка

Спецкокс», которую отбирали из ПКС дистилляционной разгонкой и микросферы извлеченные из золы теплоэлектростанций, которые далее применялись для получения микросферических катализаторов. Выход фракции ПКС при производстве спецкокса составляет 6 – 8 % от сухого угля. Следовательно, выделяющаяся смола по строению и виду функциональных групп и структурных фрагментов очень схожа с органической массой исходного угля.

Состав исследуемой смолы проводился методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе HP 5890-5972 MSD фирмы Аджилент (США). Идентификацию веществ проводили по масс-спектральной базе данных NIST98. Концентрация веществ определена полуколичественно относительно флуорантена. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе HP 50 с диодной матрицей подтвердили полиароматических углеводородов.

Элементный состав широкой фракции ПКС, в %: С – 79,8; Н – 9,7; О – 8,8; N – 1,4; S- 0,3. Атомное соотношение Н/С – 1,5. Индивидуальный химический состав фракции с к.к. 175°С представлен в таблице 10.

Таблица 10

Индивидуальный состав исходной фракции первичной каменноугольной смолы с к.к. 175°С

Время, мин	Индивидуальный состав	Содержание, %
1	2	2
7,0	Гептан	7,53
7,3	Метилциклогексан	6,84
7,6	N,N-диметилформамид	3,69

Продолжение таблицы 10

1	2	3
8,0	Толуол	29,29
11,2	Фенол	4,18
12,5	2-метилфенол	3,22
12,6	4-метилфенол	8,97
14,1	2-этилфенол	0,95
14,3	3,4-диметилфенол	4,42
14,6	3,5-диметилфенол	6,81
15,2	Нафталин	16,00
16,3	2-этил-4-метилфенол	6,81
17,3	2-метилнафталин	1,55
17,4	Тридекан	1,19
19,0	Тетрадекан	0,95
20,6	Пентадекан	0,95

Из литературы известно, что в первичной каменноугольной смоле широко представлены гомологи фенола с длинными боковыми цепями и метильными заместителями, метильные и диметильные производные двухатомных фенолов, а также нафтолов. ХМС – анализ широкой фракции смолы показал, что содержание фенолов составляет 47,0 %.

Техническая характеристика фракции ПКС с к.к. 175°C, полученной при производстве спецкокса на предприятии ТОО «Сары – Арка Спецкокс», представлена в таблице 11.

Анализ смолы проводился по четырем основным показателям: температура размягчения, массовая доля воды, массовая доля золы, массовая доля летучих веществ.

Таблица 11

Техническая характеристика фракции первичной
каменноугольной смолы ТОО «Сары – Арка Спецкокс»
с к.к. 175°С

Показатель	Значение показателя
Объемная доля воды, %	10,4
Плотность, г/см ³ -при 20°С -при 175°С	1,042 3
Всего отгона, %	48,9
Температура кипения, °С -в парах -в жидкости	конца 315 390
Выход пека, %	50
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, %	3,8
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, %	Отсутствует
Зольность, %	0,1
Содержание фенолов, %	>40
Содержание нафталина, %	>10

Определение температуры размягчения проводилось согласно ГОСТ 11506-73 «Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару». Сущность метода заключается в определении температуры, при которой битум, находящийся в кольце заданных размеров, в условиях испытания размягчается и, перемещаясь под действием стального шарика, нижней пластинки. Для битумов (смол) с температурой размягчения ниже 80°С кольца с битумом (смолой)

помещают в отверстия на верхней пластинки аппарата. В среднее отверстие верхней пластинки вставляют термометр так, чтобы нижняя точка ртутного резервуара была на одном уровне с нижней поверхностью битума в кольцах.

Штатив с испытуемым битумом (смолой) в кольцах и направляющими накладками помещают в стеклянный стакан (баню), заполненный дистиллированной свежевскипиченной водой, температура которой $(5 \pm 1)^\circ\text{C}$, уровень воды над поверхностью колец не менее 50 мм

По истечении 15 мин штатив вынимают из бани, на каждое кольцо в центре поверхности битума кладут пинцетом стальной шарик, охлажденный в бане до $(51)^\circ\text{C}$, и опускают подвеску обратно в баню, избегая появления пузырьков воздуха на поверхности битума.

Устанавливают баню на нагревательный прибор так, чтобы плоскость колец была строго горизонтальной. Температура воды в бане после первых 3 мин подогрева должна подниматься со скоростью $(5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ в минуту.

Определение массовой доли влаги проводилось согласно ГОСТ 2477-65. Сущность метода состоит в нагревании пробы нефтепродукта с нерастворимым в воде растворителем и измерении объема сконденсированной воды.

Включают нагреватель, содержимое колбы доводят до кипения и далее нагревают так, чтобы скорость конденсации дистиллята в приемник была от 2 до 5 капель в 1 с.

Металлический дистилляционный сосуд нагревают при положении горелки около 75 мм под дном дистилляционного сосуда. Горелку постепенно поднимают и следят за скоростью дистилляции, которая не должна превышать 5 капель в 1 с.

Если в процессе дистилляции происходит неустойчивое каплеобразование, то увеличивают скорость

дистилляции или останавливают на несколько минут приток охлаждающей воды в холодильник. Перегонку прекращают, как только объем воды в приемнике-ловушке не будет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Время перегонки должно быть не менее 30 и не более 60 мин.

По результатам проведенного исследования было выяснено, что в данной смоле присутствуют лишь следы влаги.

Массовая доля золы проводилась согласно ГОСТ 1461-75. Сущность метода заключается в сжигании массы испытуемого нефтепродукта и прокаливании твердого остатка до постоянной массы.

В тигель (или чашу), помещают обеззоленный фильтр так, чтобы он плотно прилегал ко дну и стенкам тигля.

Тигель с фильтром взвешивают с погрешностью не более 0,01 г и берут в него массу испытуемой смолы полукоксования массой 1 г. Далее тигель помещают в муфельную печь на промежуток времени 2 часа при температуре $(775 \pm 25) ^\circ\text{C}$, и выдерживают углистый остаток при этой температуре до полного озоления остатка.

Зольность испытуемого продукта (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X=(m_1-m_2)/m*100\% \quad (35)$$

где m – масса испытуемого продукта, г; m_1 – масса золы, г; m_2 - масса золы двух бумажных фильтров (масса золы фильтра указана на упаковке фильтра), г.

2.3 Физико-механические методы исследования образцов резины

ГОСТ 270-75 «Резина. Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении» позволяет

определить прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, напряжение при заданном удлинении с использованием образцов-лопаток и образцов-колец. Сущность метода заключается в растяжении образцов с постоянной скоростью до разрыва и измерении силы при заданных удлинениях и в момент разрыва и удлинения образца в момент разрыва. Испытания проводят при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и скорости движения активного захвата (500 ± 50) мм/мин.

Испытания образцов типа V проводились со скоростью движения активного захвата (1000 ± 50) мм/мин. Образец в форме лопатки закрепляли в захватах машины по установочным меткам так, чтобы ось образца совпадала с направлением растяжения. Образец кольцо надевали на два сближенных ролика. Проверили нулевые установки приборов, измеряющих силу и удлинение, и привели в действие механизм растяжения. В ходе непрерывного растяжения образца фиксировали силу, соответствующую заданным удлинениям. В момент разрыва образца фиксировали силу и расстояние между метками для образцов лопаток.

ГОСТ 23509-79 «Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности». Испытания проводились на приборе «Шоппер-Шлобах» по обновляемой абразивной поверхности барабана. При вращении барабана со шлифовальной шкуркой цилиндрический образец одновременно перемещался вдоль направляющей барабана и таким образом описывал спираль по шкурке. При проведении испытания испытуемый образец резины закрепили в держателе прибора. После испытания 12 образцов резины определили истираемость контрольной резины на шлифовальной шкурке, принимая за результат среднее арифметическое истираемости контрольной резины из двух последовательных определений.

ГОСТ 263-75 «Резина. Метод определения твердости по Шору А». Сущность метода заключается в измерении сопротивления резины (твердостью от 0 до 100 единиц по Шору А) погружению в нее индентора. Образцы представляют собой пластину или шайбу. Температура испытания $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Образец для испытания представлял собой шайбу с параллельными плоскостями. При измерении расстояние между точками измерений было 5 мм, а расстояние от любой точки измерения до края образца не менее 13 мм. Толщина образца - 6 мм. Поверхность образца была гладкой, без впадин, трещин, пузырей, пор, царапин, шероховатостей, надрывов, посторонних включений и других дефектов, видимых невооруженным глазом. После вулканизации образцы выдерживали в соответствии с требованиями ГОСТ 269-66. Перед испытанием образцы кондиционировали при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ не менее 1 ч. Толщину образца измеряли, округляя результат до целого числа. Испытуемый образец помещали на гладкую горизонтальную поверхность. Твердомер устанавливали на образец без толчков и ударов в перпендикулярном положении так, чтобы опорная поверхность площадки соприкасалась с образцом.

Твердомер устанавливали в специальное приспособление, позволяющее создавать прижимное усилие от 10,0 до 12,5 Н, или на него монтируют центрированный по оси индентора груз массой от 1,00 до 1,25 кг. Отсчет значения твердости производили по шкале прибора по истечении с момента прижатия прибора к образцу. Твердость измеряли не менее, чем в трех точках в разных местах образца.

Кинетика вулканизации по реометру «Монсанто» при температурах 151,120 и 100°C согласно ГОСТу 10722-76. Для определения прочности при разрыве одной прокладки

по основе и по утку вырезали из проб заготовки образцов шириной не более 70 мм и длиной не менее 400 мм.

ГОСТ 408-78 «Резина. Методы определения морозостойкости при растяжении». Сущность метода заключается в растяжении образца до заданного удлинения под действием нагрузки при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и определении удлинения образца под действием той же нагрузки при низкой температуре. Часть прибора, предназначенную для установки зажимов, выдерживали в криостате при температуре испытания не менее 300 с. Затем ее вынимали из криостата, устанавливали зажимы с образцом, прикладывали к образцу предварительную нагрузку 0,1 – 0,2 Н (10 – 20 гс), помещали в криостат и по достижении в нем требуемой температуры испытания выдерживали при этой температуре $(300 \pm 30)^\circ\text{C}$. Допускается снижение температуры в криостате ниже температуры испытания настолько, чтобы после погружения прибора с образцом в криостат температура в нем соответствовала температуре испытания. Устанавливали на нулевые отметки стрелки отсчета удлинения и нагрузки и прикладывали к образцу нагрузку. Время приложения нагрузки не превышало 10 с. Через (300 ± 5) сек. после нагружения определяли по шкале прибора удлинение образца с погрешностью не более половины цены деления шкалы.

2.3.1 Влияние технологических нефтяных масел и смол на свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков

Мягчители или технологические добавки являются обязательными ингредиентами резиновой смеси, которые придают ей необходимые технологические свойства и облегчают дальнейшую переработку [79]. В качестве мягчителей применяются материалы различной природы и

происхождения – это продукты переработки нефти и каменного угля, лесохимического производства, растительного и животного происхождения, а также синтетические смолы и др.

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

Введение масел и смол в резиновую смесь повышает гибкость макромолекул каучука за счет стерических эффектов, изменения расположения макромолекул в системе каучук-пластификатор, что приводит к уменьшению энергетических взаимодействий, обуславливающих снижение вязкости и образование более текучей системы, т.е. в конечном счете, к улучшению технологических свойств и обрабатываемости резиновых смесей. В результате создаются благоприятные условия для лучшего диспергирования техуглерода и других ингредиентов в резиновой смеси, снижения опасности подвулканизации, а также уменьшаются энергозатраты, температура, время смешения и переработки смесей. Немаловажным также является экономический фактор: применение масел и смол обеспечивает снижение стоимости смесей [80].

Вместе с тем нефтяные масла и смолы, улучшая технологические свойства резиновых смесей на стадии смешения и переработки, оказывают влияние на скорость вулканизации, свойства вулканизатов (прочность,

твердость, эластичность, низкотемпературные свойства, цветостабильность, что особенно важно при изготовлении белых и цветных резин) [81].

Нефтяные технологические масла представляют собой сложнейшую смесь углеводородных молекул различного строения. Специфика и сложный состав масел исключает возможность их разделения на индивидуальные углеводороды, поэтому о химическом составе масел можно судить по групповому составу, т.е. по содержанию отдельных групп углеводородов. В состав нефтяных масел входят:

- насыщенные парафиновые углеводороды линейного строения общей формулы C_nH_{2n+2} ;

- ненасыщенные парафиновые углеводороды линейного строения, содержащие двойные связи – олефины общей формулы C_nH_{2n} ;

- насыщенные нафтеновые углеводороды ациклического строения в основном пяти- и шестичленные циклы (циклопентаны, циклогексаны) с алкильными боковыми цепями;

- ненасыщенные ароматические углеводороды циклического строения с алкильными боковыми цепями (нафталин, фенантрен и др.) и полициклические ароматические углеводороды;

- ненасыщенные гетероциклические соединения циклического строения, в которых атом водорода заменен атомами серы, азота и кислорода.

В зависимости от химического состава и соотношения отдельных групп углеводородов нефтяные масла классифицируют по типам (ароматическое, среднеароматическое, высокоароматическое) [82].

В зависимости от химического состава и соотношения зависят все физико-химические свойства масел, выбор их типа и области применения.

К основным свойствам технологических масел относятся: плотность, вязкость, анилиновая точка, вязкостно-весовая константа (ВВК), индекс рефракции, температура вспышки, температура застывания, цвет и температура стеклования.

Плотность масел возрастает с увеличением содержания ароматических углеводородов и молекулярной массы. Масла с высокой плотностью, содержащие больше ароматических и нафтеновых углеводородов, лучше совмещаются с каучуками общего назначения, чем парафиновые масла [83].

Вязкость является мерой текучести масла и возможности его подачи насосом. Чем больше вязкость, тем больше плотность и молекулярная масса масла при прочих равных условиях. Более высоковязкие масла характеризуются меньшей летучестью, которая является важным фактором при переработке каучуков и резиновых смесей, а также для сохранения свойств вулканизатов при эксплуатации. Вязкие масла обеспечивают более высокий сдвиг смешения и поэтому быстрее вводятся в резиновую смесь. Для масел близкого состава менее вязкие масла обеспечивают более быстрое снижение вязкости по Муни, чем масла с высокой вязкостью. Следует отметить, что для ароматических масел характерна высокая чувствительность их вязкости к изменению температуры: изменение температуры всего за несколько градусов существенно влияет на вязкость [84].

Анилиновая точка характеризует температуру взаимного растворения нефтепродукта и анилина, она тем выше, чем ниже содержание в продукте ароматических углеводородов. Показатель используется для косвенной оценки состава масел (степени их ароматичности). Классификация технологических нефтяных масел приведена в таблице 12.

Таблица 12

Классификация технологических нефтяных масел

Показатель	Парафиновое	Нафтеновое	Ароматическое	Высокоароматическое
Вязкостно-весовая константа	0,790-0,819	0,850-0,899	0,940-0,999	>1,050
S_A , %	<10	0-30	35-50	>1,050
S_H , %	20-35	30-45	25-40	<25
S_P , %	60-75	35-55	20-35	<20
Содержание, % масс.:				
-асфальтенов	$\leq 0,1$	$\leq 0,3$	0,75	0,75
-полярных соединений	≥ 1	≤ 6	≤ 25	≤ 25
-насыщенных соединений	≥ 65	35,1-65	≤ 20	≤ 20

Вязкостно-весовая константа (ВВК) является расчетным показателем, выражающим зависимость между плотностью и вязкостью. Она позволяет предсказать ряд эксплуатационных свойств резин. Значение ВВК возрастает с увеличением содержания в масле ароматических углеводородов.

Индекс ректификации зависит от состава и молекулярной массы масла. Точность определения индекса зависит от цвета масла. При измерении этого показателя для светлых масел получаются более точные результаты, чем для темных. Этот показатель важен как мера однородности продукта и необходим для расчета интерцепта рефракции [85].

Интерцепт рефракции рассчитывается по показателю индекса рефракции и плотности масла, измеренных при одинаковой температуре, обычно при 20°C. Интерцепт рефракции используется при анализе в маслах

распределения атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах.

Температура вспышки характеризует самую низкую температуру, при которой над поверхностью жидкости образуется достаточное количество углеводородных паров, образующих самовоспламеняемую смесь. Этот показатель отражает безопасность применения нефтяных масел, указывая на присутствие в них низкокипящих летучих компонентов, поэтому нижнее значение показателя ограничивается.

Температура застывания характеризует низкотемпературные свойства масел и определяется как наиболее низкая точка, при которой масло продолжает течение под действием силы тяжести. Эта температура может указывать также на наличие в маслах воскообразных, высокомолекулярных и высокоароматических составляющих. Показатель особенно важен и полезен для масел парафинового и нафтенового типов, предназначенных для применения при низких температурах. Для более вязких ароматических и высокоароматических масел эта точка особого значения не имеет даже с позиций оценки возможности подачи масла насосом при низких температурах, так как для таких масел различие температуры в несколько градусов значительно изменяет вязкость [86].

Цвет является одной из характеристик масла, тесно связанной с его химическим составом, и имеет большое значение при применении масел в производстве белых и цветных резин. В этом случае используются только светлые высокоочищенные масла парафинового типа, не содержащие ароматических углеводородов.

Температура стеклования характеризует низкотемпературные свойства масел и зависит от состава масел.

Как правило, перечисленные выше показатели входят в спецификацию на технологические нефтяные масла. Соответствие свойств технологических нефтяных масел техническим требованиям потребителей в отечественной практике производят по действующим ТУ или ГОСТ на продукт, а в мировой практике – по ASTM и ISO.

Состав масел влияет не только на их физико-химические свойства, но и на свойства резиновых смесей и вулканизатов. Степень этого влияния зависит от дозировки вводимых в смесь масел, которая в зависимости от назначения смеси может составлять в среднем от 3 до 20 массовых частей на 100 массовых частей каучука.

При переходе от масел парафинового типа низкой вязкости к высоковязким маслам ароматического типа, т.е. с увеличением содержания ароматических углеводородов в масле наблюдается:

- повышение совместимости масел с бутадиен-стирольными каучуками;
- уменьшение времени введения масла, так как высоковязкие ароматические масла быстро вводятся в резиновую смесь и обеспечивают максимальные сдвиговые усилия при смешении, что приводит к улучшению качества смешения;
- повышение прочности и сопротивления раздиру;
- снижение эластичности;
- повышение теплообразования.

Масло парафинового типа по сравнению с другими типами масел обеспечивает:

- более высокую совместимость с насыщенными каучуками (этиленпропиендиеновый, бутилкаучук);
- минимальное влияние на скорость вулканизации, что особенно важно для резин на основе ненасыщенных каучуков;

- более высокую эластичность, лучшие низкотемпературные свойства и меньшее теплообразование;

- высокоочищенные этого типа обеспечивают отличную цветостабильность белых и цветных резин.

Масло нафтенного типа обеспечивает:

- хорошую совместимость со всеми каучуками общего назначения;

- хорошую обрабатываемость резиновых смесей;

- высокие прочностные характеристики.

Это наиболее универсальный тип масла, сочетающий преимущества масел парафинового и ароматического типа.

Масла ароматического типа обеспечивают:

- хорошую совместимость с каучуками общего назначения (бутадиеновым, изопреновым), наилучшую с бутадиен-стирольным каучуком;

- отличную обрабатываемость, быстрое введение в резиновую смесь, высокие сдвиговые усилия, что благоприятно влияет на диспергирование технического углерода;

- высокие прочностные характеристики резин, хорошую износостойкость.

На основе результатов исследований и практического опыта определены традиционные области применения масел разных типов.

Масла парафинового типа применяются в качестве пластификаторов для переработки насыщенных синтетических каучуков и в производстве белых и цветных резин [87].

Масла нафтенного и ароматического типа применяются в качестве пластификаторов для резин различного назначения, а также, в качестве наполнителей синтетического каучука. При этом в протекторных резинах до настоящего времени используются преимущественно

более вязкие высокоароматические масла высокой плотности.

В качестве сырья для получения ароматических масел в основном используют доступные, относительно дешевые дистиллятные ароматические экстракты и частично остаточные ароматические экстракты нефтеперерабатывающих предприятий. Нафтенческие масла получают из более дефицитной нефти нафтеночного основания.

Сочетание технических и экономических преимуществ ароматических масел определяло до последнего времени их наиболее широкое применение в мировой и отечественной практике по сравнению с другими типами масел. По различным экспертным оценкам доля потребления ароматических масел в производстве маслосодержащих каучуков и шин составляла 75 – 90 % от общего объема выпуска масел разных типов.

Однако ароматические масла имеют существенный недостаток: они содержат полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), вследствие чего являются потенциальными канцерогенами. Поэтому в последние годы применение ароматических и особенно высокоароматических масел все более сокращается. С 2010 года Европейской комиссией принято окончательное решение о введении полного запрета на применение нефтяных ароматических масел с содержанием ПАУ, превышающим установленную норму (более 3 %) [88].

Использование наполнителей и пластификаторов с целью увеличения срока службы резиновых изделий известно давно, и имеют широкое распространение и в наши дни. В силу большого разнообразия марок каучуков, ингредиентов и рецептур резиновых смесей прямое перенесение известных данных не представляется

возможным, и окончательное решение об эффективности определенных технологических добавок в каждом конкретном случае можно лишь только после проведения эксперимента.

Для внедрения определенных рецептур в производство необходимо, чтобы полученная резина полностью соответствовала всем нормам, а также обладала улучшенными физико-механическими свойствами, была экономически рентабельной, экологически чистой.

Бутадиен-нитрильные каучуки относятся к каучукам специального назначения. Благодаря высокой стойкости к действию масел и других агрессивных агентов, БНК нашли широкое применение для изготовления различных маслобензостойких резиновых технических изделий – прокладок, рукавов, колец, манжет, сальников, технических пластин МБС, бензотары и др. Бутадиен-нитрильные каучуки используются для производства изоляционных и электропроводящих резин, каблучков и подошв обуви, клеев и эбонитов, защитных покрытий, стойких в агрессивных средах.

Молекулярная структура самого каучука довольно хорошо оптимизирована условиями производства и зафиксирована в технических документах (ТУ, ГОСТ), что гарантирует ее постоянство и выполнение требований по сочетанию технологических и технических свойств.

Поэтому для получения заданного комплекса технических свойств, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к резине, прежде всего, необходимо выбирать каучук, химическая природа которого позволяет выполнить основные требования, предъявляемые к будущему изделию.

На основе бутадиен – нитрильных каучуков изготавливаются технические пластины, служащие для уплотнения неподвижных соединений, предотвращения трения между металлическими поверхностями, для

восприятия одиночных ударных нагрузок, а также в качестве прокладок, настилов и других неуплотнительных изделий. Пластины в зависимости от назначения, конструкции и способа изготовления выпускают следующих марок:

- ТМКЩ – тепломорозокислотощелочестойкая пластина. Рабочая среда пластины: воздух помещений, емкостей, сосудов; азот; инертные газы при давлении от 0,05 до 0,4 МПа или вода пресная, морская, промышленная, сточная без органических растворителей и смазочных веществ; раствор солей с концентрацией до предела насыщения; кислоты, щелочи концентрацией до 20 % при давлении от 0,05 до 10,0 МПа. Данная пластина работоспособна при температуре от 45°С до +80°С;

- МБС – маслобензостойкая пластина. Рабочая среда пластины МБС: воздух помещений, емкостей, сосудов; азот, инертные газы при давлении от 0,05 до 0,4 МПа или масла и топлива на нефтяной основе, бензин при давлении от 0,05 до 10,0 МПа. МБС пластина работоспособна при температуре от 40°С до +80°С.

- АМС – атмосферомаслостойкая (ограниченно озоностойкая) техпластина. Рабочая среда данного вида техпластины: воздух атмосферный, помещений, емкостей, сосудов; азот; инертные газы при давлении от 0,05 до 0,4 МПа или масла на нефтяной основе при давлении от 0,05 до 10,0 МПа. Работоспособна при температуре от 40°С до +80°С.

Классы технических пластин:

- техпластина толщиной от 1,0 до 20,0 мм, предназначенная для изготовления резинотехнических изделий, служащих для уплотнения узлов, работающих под давлением свыше 0,1 МПа;

- техпластина толщиной от 1,0 до 60,0 мм, предназначенная для изготовления резинотехнических изделий, служащих для уплотнения узлов, работающих

под давлением свыше 0,1 МПа, для предотвращения трения между металлическими поверхностями, а также для восприятия одиночных ударных нагрузок или в качестве подкладок, настилов.

Виды технических пластин:

- формовая пластина изготавливается формовым способом. Пластины формовые изготавливают в пресс-формах с размерами 500*500 мм, 600*600 мм;

- рулонные пластины (неформовые). Пластина рулонная изготавливается методом непрерывной вулканизации, толщина 1 – 16 мм, длина 500 – 10000 мм, ширина от 300 до 1200 мм.

Типы техпластин:

- I тип резиновая пластина;

- II тип резинотканевая пластина с одним или несколькими тканевыми слоями.

Степени твердости:

- М – мягкая (ТМКЩ, АМС 3550 ед. Шора А; МБС – 4055 ед. Шора А);

- С – средняя (ТМКЩ, АМС 5065 ед. Шора А; МБС – 5570 ед. Шора А);

- Т – твердая (ТМКЩ, АМС 6585 ед. Шора А; МБС – 7090 ед. Шора А).

С целью сравнительного анализа физико-механических параметров наполненных резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков было проведено исследование стандартной рецептуры. В таблице 13 и на рисунке 3 представлены физико-механические параметры технических пластин стандартной рецептуры.

Таблица 13

Физико-механические параметры технических
пластин стандартной рецептуры

Наименование показателя	Ед. изм.	Норма	Факт
Условная прочность при растяжении	МПа	$\geq 24,5$	24,5
Относительное удлинение при разрыве	%	≥ 450	670
Потери объема при истирании	мм ³	≤ 200	160
Твердость	ед. по Шору А	40 – 60	40 – 60
Изменение нормы относительного удлинения при разрыве после старения в воздухе	%	≥ 50	50

Согласно кривой вулканизации индукционный период вулканизации составляет 7 минут, а оптимум вулканизации равен 30 минутам, а также исходя из кривой подвулканизации время процесса подвулканизации составляет 35 минут, а вязкость равна 49 ед. Муни (рис. 3).

Резины стандартных рецептур могут храниться не более трех месяцев.

В настоящее время в резиновой промышленности существуют тысячи уникальных рецептур. Их разнообразие определяется выбором ингредиентов для достижения определенных свойств. Могут быть выбраны различные каучуки и их смеси, разнообразные вулканизирующие системы и комбинации наполнителей и мягчителей.

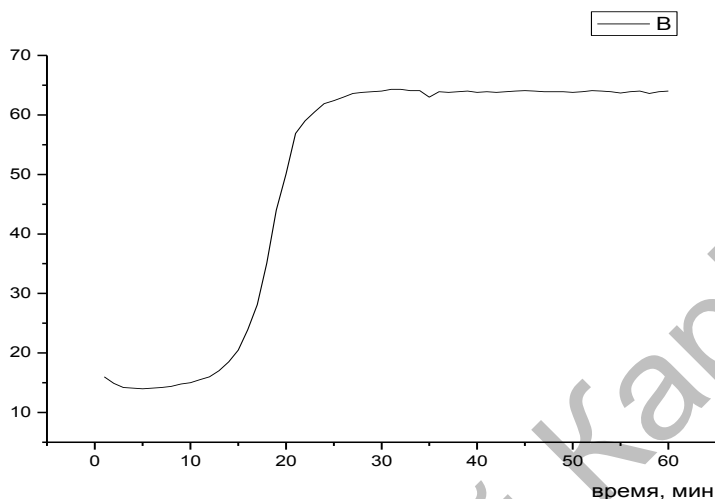


Рис. 3. Кинетическая кривая серийной резины класса А

На разработку рецептов, обеспечивающих получение резин хорошего качества и при этом конкурентоспособных, можно потратить тысячи долларов, поэтому фирмы держат свои рецепты в секрете. Секретность приводит к увеличению количества рецептов.

На основе БНК изготавливают изделия, составы которых приведены в таблице 14.

Для изготовления тепломорозокиислощелочестойких пластин с повышенными показателями относительно стандартной рецептуры на основе бутадиен-нитрильных каучуков, необходимо введение таких технологических добавок как светлые наполнители и пластификаторы. В связи с этим были синтезированы кремнеземные наполнители двух видов по щелочному катиону (натриевое и калиевое), а также исследованы рецептуры с введением каменноугольной смолы в качестве пластификатора.

Таблица 14

Составы для основных резиновых смесей на основе БНК

Назначение смеси	Общий состав, масс.ч.	Каучук, масс.ч.	Наполнитель, масс.ч.	Мягчитель, масс.ч.	Примечания
Резина для камеры рукава	280	БНК	Тальк 40 Белая сажа 90	20	ДТДМ Тиурам
Нефтестойкие резины	216	БНК	Кремнезем	0	Альтакс Тиурам Сера
Направляющие ролики	189	БНК	N330	6	-

Для изготовления тепломорозокислотощелочестойких пластин с повышенными показателями относительно стандартной рецептуры на основе бутадиен-нитрильных каучуков, необходимо введение таких технологических добавок как светлые наполнители и пластификаторы. В связи с этим были синтезированы кремнеземные наполнители двух видов по щелочному катиону (натриевое и калиевое), а также исследованы рецептуры с введением каменноугольной смолы в качестве пластификатора.

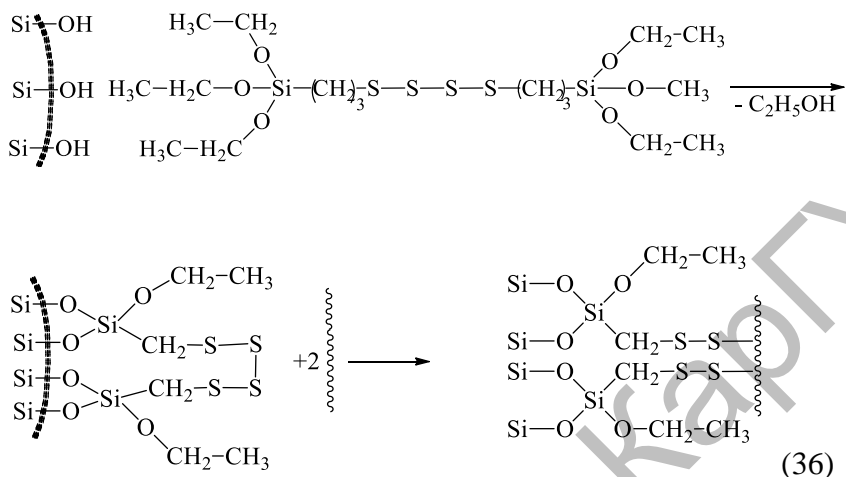
Широкое использование высокодисперсных осажденных кремнекислотных наполнителей (ОКН) и силановых агентов сочетания (САС) типа продукта TESP и его аналогов в протекторных резинах легковых шин на основе сополимеров диена и стирола растворной полимеризации началось вслед за получением компанией «Michelin» патента в 90-х гг. Соответствующие шины получили название «зеленых», так как имели пониженные потери на качение, обеспечивая топливную экономичность автомобилей и уменьшение объема вредных выбросов, загрязняющих природную среду.

С расширением использования осажденных кремнекислотных наполнителей, рецептуростроение

резин, наполненных белой сажей, постоянно совершенствуется в направлении улучшения выходных характеристик резины, повышения технологической безопасности производства и снижения затрат. Так, если в протекторные резины для первых вариантов «зеленых шин» входило 35-40 массовых частей белой сажи на 100 массовых частей каучука, то в современных протекторных резинах их содержание доходит до 80 массовых частей и более.

Применение белой сажи в качестве наполнителя основано на ее свойстве образовывать непрерывную сеточную структуру, вследствие взаимодействия между частицами диоксида кремния и полимеров, что приводит к качественному изменению состояния макромолекул полимера, снижению растворимости полимер и тенденции к кристаллизации, повышению их прочности и модуля эластичности. Введение белой сажи в полимер приводит также к повышению предела прочности получаемых материалов».

Структура вулканизационной сетки, получающейся при сшивании с помощью активных кремнеземных наполнителей, коренным образом отличается от структуры, которая образуется при применении обычных вулканизирующих агентов (сера с ускорителем, перекиси, тиурамы). При вулканизации обычными вулканизирующими агентами химические связи между макромолекулами каучука образуются преимущественно внутри эластомерной матрицы. При применении силановых сшивающих агентов имеет место не сшивание «каучук-каучук» в среде эластомерной матрица, а взаимодействие «каучук – наполнитель» [89].



Применение кремнекислоты совместно с модифицирующими веществами (их также называют «связующими агентами») позволяет изменить характер взаимодействия кремнекислотного наполнителя с полимером. При этом повышается взаимодействие «кремнекислота-полимер» и улучшаются свойства вулканизатов.

Как правило, в настоящее время для получения кремнеземных наполнителей применяется технология, основанная на взаимодействии силиката натрия с раствором хлористого кальция и кислотами. В данном исследовании сырьем для получения белой сажи послужил отход Карагандинского кремниевого завода – микросилика, качественный анализ которой приведен в таблице 15.

Промежуточным продуктом при синтезе конечного продукта является жидкое стекло, которое было получено двух различных видов по щелочному катиону: натриевое и калиевое.

Анализ полученных жидких стекол показал, что силикатный модуль согласно ГОСТ 13078-81

соответствует продуктам для применения в литейном производстве, для СМС и химических производств, и соответствует значениям 2,35-2,64.

Таблица 15
Количественный анализ микросилики

Наименование	Массовая доля, %							
	SiO ₂	C _{тв}	Влага	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	pH	ρ, г/ см ³
Микросилика	95,4	3,3	0,3	0,09	0,64	0,59	8	0,61

Полученное натриевое жидкое стекло представляет собой однородную густую жидкость темно-желтого цвета с черным осадком гидроокисей металлов, калиевые жидкое стекло представляет собой густую однородную жидкость темно-серого цвета.

В целом, практическое использование жидких стекол осуществляется по одному из трех направлений. Первое направление связано с проявлением жидким стеклом вяжущих свойств – способности к самопроизвольному отвердеванию с образованием искусственного силикатного камня. Уникальной способностью жидкого стекла являются также его высокие адгезионные свойства к подложкам различной химической природы. В этих случаях жидкое стекло выступает в качестве химической связки для склеивания различных материалов, изготовления покрытий и производства композиционных материалов широкого назначения. Второе направление предусматривает применение жидких стекол в качестве источника растворимого кремнезема, т.е. исходного сырьевого компонента для синтеза различных кремнеземсодержащих веществ - силикагеля, белой сажи, цеолитов, катализаторов, золя кремнезема и др. Третья область относится к применению силикатов щелочных металлов в качестве химических компонентов в составе

различных веществ. Это направление предусматривает использование жидкого стекла в синтетических моющих средствах, для отбелики и окраски тканей, при производстве бумаги.

Для применения в рецептурах резиновых смесей кремнеземный наполнитель должен соответствовать ГОСТ 18307-78.

Анализ полученных кремнеземных наполнителей показал, что по содержанию влаги, pH, потери в массе при накаливании и внешнему виду продукт вполне соответствует. Однако по массовой доле двуокиси кремния результат довольно занижен. Это объясняется тем, что в исходном сырье хотя и высокое содержание диоксида кремния, однако присутствует содержание большого процента гидроокисей металлов.

Помимо качественного анализа был проведен электронный анализ полученных продуктов на размерность частиц, который показал, что средний размер частиц белой сажи, синтезированной на основе натриевого жидкого стекла соответствует 444,5 нм, на основе калиевого – 714 нм (приложения 4 – 5). Это объясняется тем высокой способностью частиц продукта на основе калиевого жидкого стекла к коагуляции.

При введении полученного кремнеземного наполнителя на основе натриевого жидкого стекла в резинотехническую смесь показало, что хотя в сравнении с литературными данными физико-механические свойства несколько занижены, однако не уступают по качеству полученных продуктов. Сравнительная характеристика резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков представлена в таблице 16:

Согласно кривой вулканизации индукционный период вулканизации составляет 7 минут, а оптимум вулканизации равен 30 минутам, а также исходя из кривой

подвулканизации время процесса подвулканизации составляет 35 минут, а вязкость равна 49 ед. Муни (рис. 4).

Таблица 16
Сравнительная характеристика резиновых смесей с различными наполнителями

Показатель	Техуглерод	Белая сажа	Факт
Твердость	65	69	59
Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, Мпа	11,9	5,8	5,1
Условная прочность при растяжении, Мпа	29,4	23,7	20,6
Относительное удлинение при разрыве, %	495	720	640
Соппротивление раздиру	70	63	59

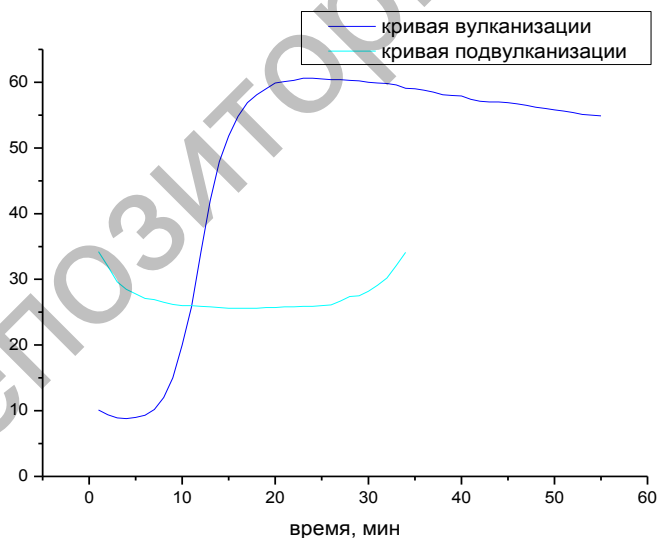


Рис. 4. Кинетическая кривая вулканизации наполненной резины

Вклад КН в формирование структуры смесей вносит как в индукционном периоде, так и на последующих стадиях вулканизации, процессов взаимодействия реакционноспособных групп каучука и ККН с образованием сажераучукового геля. В кремнеземе это $>Si - OH$ группы на поверхности наполнителя, а в каучуке – окисленные группы, наличие которых подтверждают результаты ИК-спектроскопии. Если в процессе эффективного сшивания, когда начинают «работать» вулканизирующие агенты, точнее, продукты их превращения, вклад этих реакций может оказаться не слишком заметным, то в индукционном периоде непосредственное взаимодействие каучука с наполнителем должно оказывать влияние и на процесс флокуляции частиц ККН, и на структурное состояние каучуковой матрицы, особенно в области границы контакта с наполнителем.

В рамках такого предположения представляло интерес дать более точную оценку влияния химического взаимодействия каучука с кремнеземом на реометрические характеристики смесей, относящиеся к начальной стадии процесса вулканизации.

Для наполненной резиновой смеси как коллоидной системы характерна агрегативная неустойчивость, проявляющаяся в образовании частицами наполнителя коагуляционно-флокуляционных структур.

Как следствие, снижается степень диспергирования наполнителя в полимерной матрице и повышается вязкость смеси. Типичным примером полимерных систем с высокой агрегативной неустойчивостью являются смеси на основе неполярных и малополярных каучуков, содержащие кремнекислотные наполнители.

Наноразмерность частиц и наличие на их поверхности полярных групп обуславливает термодинамическую несовместимость ККН с дисперсионной средой и высокую способность к образованию КФС. Кроме того, на

поверхности частиц ККН адсорбируются компоненты вулканизирующей группы, являющиеся полярными соединениями, что ведет к замедлению процессов вулканизации эластомеров.

В отличие каучуков общего назначения сополимеры бутадиена и нитрила акриловой кислоты содержат в своей структуре полярные нитрильные группы, способные к взаимодействию с силанольными группами ККН с образованием связей физической природы.

Однако этого оказывается недостаточным для обеспечения агрегативной устойчивости смесей. При введении ККН в БНК также наблюдается образование коагуляционно-флокуляционных структур, замедление вулканизации смесей, снижение модулей вулканизатов при больших удлинениях и т.п., даже при сравнительно высоком содержании нитрильных групп в каучуке.

Из литературных источников известно, что в резинах на основе полярных хлоропреновых, бутадиен-нитрильных и фторкаучуков белая сажа по усиливающим свойствам равноценна технического углероду, превосходит его по влиянию на маслостойкость и теплостойкость и придает высокое сопротивление скольжению.

В шинной промышленности осажденные кремнекислотные наполнители без промотирующего силанового агента используются в достаточно широком ассортименте шин в дозировке 15 – 20 массовых частей на 100 массовых частей каучука.

Наиболее важной областью использования белых саж являются каркасные и бреккерные резины, в которых за счет их введения достигается повышение и стабилизация уровня адгезионных характеристик, особенно, металлокордом.

В резинах для боковин введение белых саж позволяет повысить уровень динамической выносливости,

сопротивление механическим повреждениям и прочность с каркасом.

В резинах для протектора зимних легковых шин белые сажи способствуют сохранению при низких температурах высокой эластичности, сцепления с мокрой и обледенелой дорогой и низким потерям на качение.

В качестве мягчителей обычно применяют смесь индивидуальных органических веществ, каждое из которых имеет свое специфическое действие и используется в количестве 2 – 5 % от массы каучука. Как известно из литературных данных, мягчители должны соответствовать следующим требованиям: быть совместимы с каучуком, т.е. способны смешиваться с ними и прочно удерживаться в резиновой смеси и вулканизате в значительном интервале температур; химически и термически стойки во время вулканизации; иметь малое давление насыщенных паров и большую летучесть при температурах обработки и вулканизации смесей; возможно более высокую температуру вспышки; быть нетоксичными, не обладать резким неприятным запахом, быть доступными и достаточно дешевыми.

Нами впервые в качестве мягчителя была применена каменноугольная смола полукоксования в идентичном с битумом соотношении. В ходе исследования резин были получены кинетические кривые, при помощи которых были построены графики вулканизации исследуемых резин 3 рецептов: с применением типичного битума, с сырой каменноугольной смолой полукоксования, а также рецепта с использованием обесфеноленной каменноугольной смолой полукоксования.

Техническая характеристика смолы используемой смолы и смолы высокотемпературного коксования приведена в таблице 17.

Таблица 17

Сравнительная характеристика физико-химических показателей высокотемпературной каменноугольной смолы и каменноугольной смолы полукоксования.

Наименование показателя	Высокотемпературная каменноугольная смола	Каменноугольная смола полукоксования ТОО «Сары-Арка Спецкокс»	Метод определения
Плотность при 20°C, кг/м ³	1190	1042	ГОСТ 3900 ГОСТ 11126
Объемная доля воды, %	4	Следы	ГОСТ 2477 ГОСТ 2770
Фракционный состав, массовая доля (от безводной смолы), % до 180°C 180°C-230°C 230°C-270°C 270°C-300°C Конечная температура 300°C Всего отгона, % Температура конца кипения, °C В парах В жидкости	~1 13 10 10 18 ~40 320 400	3.0 7.2 15.1 17.1 6.2 48.9 315 390	ГОСТ 2177-99
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракция), %	6-10	3.8	ГОСТ 7847
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракция), %	4-6	отсутствует	ТУ 14-7-100-89
Содержание фенолов, %	1-2	>20	ГОСТ 2177-99
Содержание нафталина, %	7-12	следы	ГОСТ 2177-99

Исследуемая смола характеризуется низкой плотностью (около 1042 кг/м^3), высоким содержанием воды (~ 10), отсутствием кристаллизующихся фракций, меньшим выходом остатка (пека), высоким содержанием фенолов.

Так как бутадиен-нитрильные каучуки относятся к каучукам специального назначения, они могут вулканизоваться при высокой температуре ($100 - 200^\circ\text{C}$) без применения вулканизирующего агента. В данном случае была проведена вулканизация при температуре 151°C с применением серы молотой технической и тиазола в качестве ускорителей вулканизации. В ходе исследования полученного резинового продукта были построены кинетические кривые зависимости времени (t) от условного модуля напряжения (M) (рис. 5).

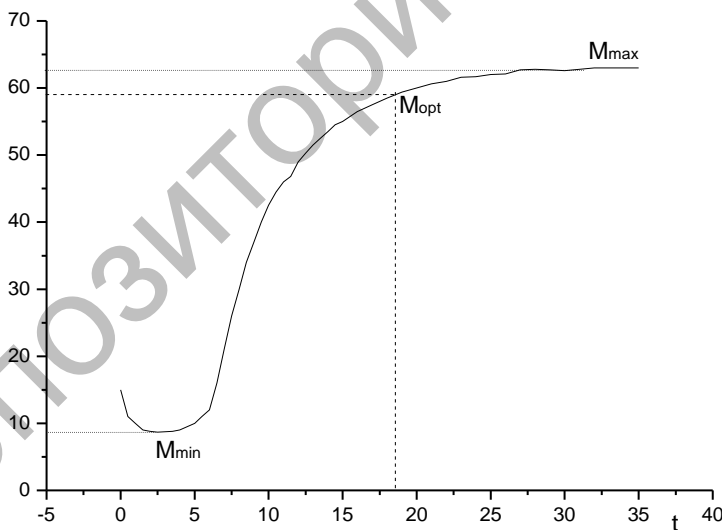


Рис. 5. Кинетическая кривая зависимости времени (t) от условного модуля сдвига (M) (рецепт №1)

Большинство изделий вулканизуют при температуре 140 – 170°C. При использовании высоких температур появляется возможность сократить продолжительность вулканизации изделий, и, следовательно, повысить производительность оборудования.

На основании графических данных был рассчитан оптимум вулканизации, который равен 57,58.

$$M_{\text{опт}}=0,9[M_{\text{max}} - M_{\text{min}}] + M_{\text{min}}$$

$$M_{\text{опт}}=0,9[63 - 8,8] + 8,8 = 57,58$$

Данный оптимум вулканизации является хорошим результатом и дает возможность спрогнозировать достаточно продуктивные условия для обработки данного рецептура. Также, стоит отметить, плато вулканизации, согласно графику сохраняет стабильность в течении длительного времени, что говорит о том, что возможность перевулканизации снижена.

С целью достижения оптимальных свойств резины и улучшения физико-механических параметров на основе данного каучука, нами впервые в рецепт вместо битума была внедрена каменноугольная смола полукоксования в том же соотношении по массе (10 массовых частей), и, в ходе исследования, построен график (рис. 6) кинетики процесса вулканизации.

Оптимум вулканизации:

$$M_{\text{опт}} = 0,9 [M_{\text{max}}-M_{\text{min}}] + M_{\text{min}}$$

$$M_{\text{опт}} = 0,9 [80-16] + 16 = 73,6$$

Согласно графику (рис. 6), соответствующее время точке 73,6 – 11 минут. Это говорит о том, что резиновая смесь проявляет незначительную нестабильность при

обработке, однако это может показать отрицательный результат при шприцевании, каландровании и дальнейшей эксплуатации резиновых изделий. Предполагается, что на это повлиял тот факт, что фенол мог сыграть роль ускорителя.

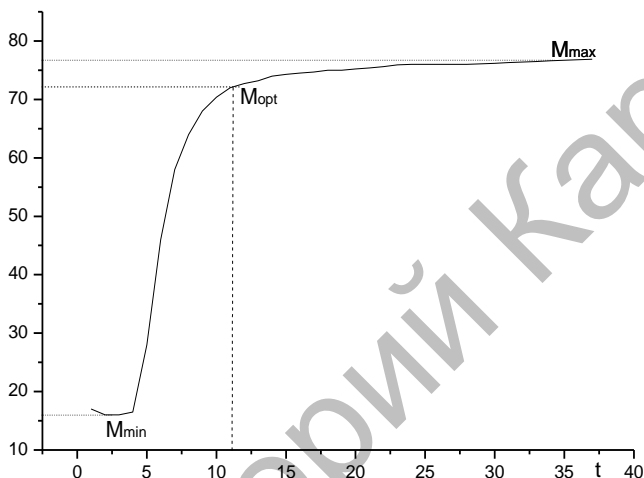


Рис. 6. Кинетическая кривая зависимости времени (t) от условного модуля сдвига (M) (рецепт №2)

С этой целью нами было проведено обесфеноливание смолы с целью дальнейшего использования в качестве мягчителя. Следует особо подчеркнуть, что сам процесс выделения фенолов растворами, к примеру, щелочей неоднозначен. Совместно с фенолами экстрагируется значительное количество нейтральных масел, которые не удается достаточно полно отделить. При этом щелочной раствор фенолов крайне нестабилен. В течении небольшого промежутка времени протекают реакции поликонденсации, которые существенно изменяют состав выделенных фракций. Поэтому была проведена перегонка

смолы полукоксования в растворе спирта. В результате получены следующие данные по кинетике процесса вулканизации (рис. 7).

Оптimum вулканизации:

$$M_{\text{опт}} = 0,9 [M_{\text{max}} - M_{\text{min}}] + M_{\text{min}}$$

$$M_{\text{опт}} = 0,9 [80 - 16] + 23,5 = 81,1$$

Согласно графику, точка, соответствующая времени 81,1 – 18 мин.

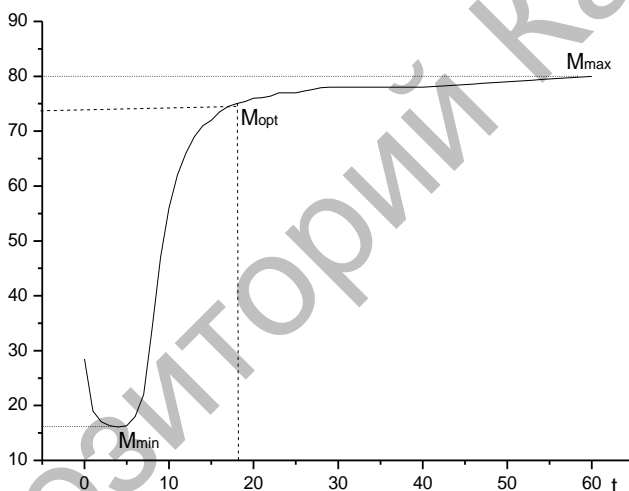


Рис. 7. Кинетическая кривая зависимости времени (t) от условного модуля сдвига (M) (рецепт №3)

Данный оптимум вулканизации является более улучшенным результатом, чем оптимум вулканизации рецептур №1 и №2, как с экономической точки зрения создания технологических условий процесса, так и с точки зрения химической стабильности смеси при данных условиях. Плато вулканизации, согласно графику,

сохраняет стабильность в течении более длительного времени, чем у рецептов №1 и №2, что говорит о том, что возможность перевулканизации снижена до минимума. С целью определения физико-механических показателей полученная резина исследовалась по следующим показателям: условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, твердость, изменение массы образца после воздействия среды изооктан-толуол 7:3 при 23°C, коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при -24°C и относительная остаточная деформация при сжатии на (20 ± 5) % в воздухе при 70°C в течении 24 ч. Полученные данные испытаний резины приведены в таблице 18.

Таблица 18

Физико-механические показатели резиновой смеси
марки МБС 51-6712

Наименование показателя	НД на метод испытания	Норма согласно ГОСТ	Рецепт №1 (битум 90/10)	Рецепт №2 (каменно-угольная смола)	Рецепт №3 (обесфеноленая смола)
Условная прочность при растяжении, МПа	ГОСТ 270-75	$\geq 7,0$	8,0	8,2	9,0
Относительное удлинение при разрыве, %	ГОСТ 270-75	≥ 200	340	270	390
Твердость, ед. по Шору А	ГОСТ 263-75	55 – 70	64	69	65
Воздействие среды изооктан-толуол, %	ГОСТ 9.030-74	Не более 20	19,0	23,0	16,1
Коэффициент морозостойкости	ГОСТ 13808-79	Не менее 0.2	0,75	0,83	0,89
Относительная остаточная деформация	ГОСТ 9.029-79	Не более 50	20,5	22,0	20,6

Из сравнительного анализа физико-механических свойств можно сделать вывод, что замена битума,

выступающего в качестве мягчителя на смолу полукоксования оказывает более плодотворное влияние на исследуемые свойства: условная прочность при растяжении, твердость и коэффициент морозостойкости имеют более высокие показатели, чем при присутствии битума. Увеличение твердости, однако, не является положительным моментом в данном случае, так как возможно ухудшение резинового изделия при эксплуатации.

Изменение массы образца после воздействия среды изооктан:толуол 7:3 (жидкость Б) резиновой смеси с необработанной смолой полукоксования в составе имеет более ухудшенные показатели, нежели с битумом. Это объясняется тем, что в составе смолы имеется большое количество фенолпроизводных углеводородов, которые попросту «вымываются» из смеси в агрессивной среде.

Рецепт с обработанной смолой полукоксования имеет наилучшие показатели по морозостойкости. Те пластификаторы, которые только облегчают переработку каучуков, снижая температуру текучести резиновых смесей, но не улучшают морозостойкость вулканизата, называются мягчителями; это обычно парафино-нафтеновые и ароматические нефтяные масла, парафины, канифоль, продукты взаимодействия растительных масел с серой (фактисы), нефтяные битумы (рубраксы), кумароноинденные смолы. Из этого можно прийти к выводу, что данную смолу можно отнести к пластификаторам.

Введение пластификаторов в каучуки снижает опасность подвулканизации, понижает твердость, гистерезисные потери и теплообразование при многократных деформациях резин. Из сравнительного анализа мы видим, что твердость резиновой смеси действительно несколько занижена. Пластификаторы, вызывая набухание каучука, раздвигают его молекулы и уменьшают межмолекулярное взаимодействие, вследствие

чего облегчается взаимное скольжение элементов структуры невулканизированного каучука, повышается его пластичность, и одновременно повышается прочность резины при растяжении, условные напряжения при заданных удлинениях, твердость и увеличивается относительное удлинение.

В связи с тем, что исследуемая каменноугольная смола полукоксования относится к нефтепродуктам, соответственно она имеет в своем составе поверхностно-активные вещества, которые образуют на поверхности частиц наполнителя мономолекулярные адсорбционные слои, связанные полярными группами с поверхностью частиц наполнителя, способствовали диспергированию и равномерному распределению наполнителей в смеси с образованием прочной связи наполнителя с каучуком, то есть активированию наполнителя и повышению физико-механических показателей резины.

Заключение

Роль и значение резиновой промышленности в сегодняшнее время трудно переоценить. Не существует практически ни одной отрасли промышленности, в которой не находили бы применения резиновые изделия. Резина обладает рядом редких и ценных свойств, из которых главное – высокая эластичность, т.е. способность растягиваться под действием прилагаемых усилий и возвращаться в исходное состояние после снятия этих усилий. Именно это свойство делает резину незаменимым материалом в современной технике. Резина обладает также значительной прочностью при растяжении, газо- и водонепроницаемостью, стойкостью к маслам и бензину, малой плотностью, хорошими диэлектрическими свойствами и другими ценными качествами. От долговечности и надежности резиновых изделий в значительной мере зависит технический прогресс во многих отраслях промышленности. Однако резина имеет и ряд отрицательных сторон, которые изменяют в зависимости от применения изделия. К примеру, если для одних изделий необходимыми являются термостойкость и малое истирание, то для других высокая прочность, эластичность или хорошее сопротивление раздиру. Но в современном мире на сегодняшний день предъявляются общие требования ко всем материалам ввиду их большого разнообразия. Это, в первую очередь, экологическая и экономическая стороны.

Благодаря высокой стойкости к действию масел и других агрессивных агентов, БНК нашли широкое применение для изготовления различных маслобензостойких резиновых технических изделий - прокладок, рукавов, колец, манжет, сальников, технических пластин МБС, бензотары и др. Бутадиен-нитрильные каучуки используются для производства

изоляционных и электропроводящих резин, каблучков и подошв обуви, клеев и эбонитов, защитных покрытий, стойких в агрессивных средах.

Данная монография посвящена поиску системы для резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков, которая будет оптимальна для ряда свойств полученного материала.

Использование наполнителей и пластификаторов с целью увеличения срока службы резиновых изделий известно давно, и имеют широкое распространение и в наши дни. В силу большого разнообразия марок каучуков, ингредиентов и рецептур резиновых смесей прямое перенесение известных данных не представляется возможным, и окончательное решение об эффективности определенных технологических добавок в каждом конкретном случае можно лишь только после проведения эксперимента.

Для изготовления тепломорозокиислощелочестойких пластин с повышенными показателями относительно стандартной рецептуры на основе бутадиен-нитрильных каучуков, необходимо введение таких технологических добавок как светлые наполнители и пластификаторы. В связи с этим были синтезированы кремнеземные наполнители двух видов по щелочному катиону (натриевое и калиевое), а также исследованы рецептуры с введением каменноугольной смолы в качестве пластификатора. Нами были проведены испытания новой рецептуры, которые показали, что полученная резина на основе бутадиен-нитрильных каучуков действительно имеет повышенные физико-механические параметры, а также более высокое сопротивление разрыву и раздиру. Сырье для получения белой сажи было взято на Карагандинском кремниевом заводе. В связи с проведенным исследованием можно создать линию, которая будет соединять два завода одной области: Карагандинский резинотехнический завод и

Карагандинский кремниевый завод. В результате проведенных исследований было установлено, что добавление активного наполнителя в резиновую смесь улучшает многие характеристики смеси, а самое главное, с экономической точки зрения, возможен промышленный рост города Караганды.

Промежуточным продуктом при синтезе кремнеземного наполнителя является жидкое стекло, которое обладает отличной клеящей способностью. Молекулы твердых склеиваемых материалов, находящиеся на их поверхности, хуже связаны между собой, чем те, что расположены внутри их. Попадая между ними, молекулы жидкого стекла начинают отдавать им влагу, повышая за счёт этого свою вязкость и плотность. Благодаря низкой теплопроводности этот материал нашёл своё применение не только в качестве промежуточного продукта, но и в создании теплоизолирующих материалов. Изоляция на его основе, которая производится в промышленных условиях, способна выдерживать температуры до 1200-1300°C и множество циклов замораживания и оттаивания. Также жидкое стекло применяется для укладки линолеума или плитки ПВХ, на его основе готовят замазки, применяемые для замазывания водопроводных чугунных труб. Кроме того, поскольку этот материал негорюч, им пропитывают ткани или иные материалы, которые нуждаются в защите от огня.

Помимо введения в резинотехническую смесь кремнеземного наполнителя, впервые в качестве пластификатора применена каменноугольная смола в идентичном соотношении с битумом.

Введение пластификаторов в каучуки снижает опасность подвулканизации, понижает твердость, гистерезисные потери и теплообразование при многократных деформациях резин. Из сравнительного анализа мы видим, что твердость резиновой смеси

действительно несколько занижена. Пластификаторы, вызывая набухание каучука, раздвигают его молекулы и уменьшают межмолекулярное взаимодействие, вследствие чего облегчается взаимное скольжение элементов структуры невулканизированного каучука, повышается его пластичность, и одновременно повышается прочность резины при растяжении, условные напряжения при заданных удлинениях, твердость и увеличивается относительное удлинение.

Так как исследуемая каменноугольная смола полукоксования относится к нефтепродуктам, соответственно она имеет в своем составе поверхностно-активные вещества, которые образуют на поверхности частиц наполнителя мономолекулярные адсорбционные слои, связанные полярными группами с поверхностью частиц наполнителя, способствовали диспергированию и равномерному распределению наполнителей в смеси с образованием прочной связи наполнителя с каучуком, то есть активированию наполнителя и повышению физико-механических показателей резины.

Обесфеноленная каменноугольная смола полукоксования оказывает более положительный эффект на физико-механические параметры получаемой резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, так как фенол выступает в качестве ускорителя вулканизации.

По итогам монографии исследован комплекс проблем, актуальных не только со стороны теоретических проблем, но и в прикладном, и даже в промышленном плане. В их числе: рассмотрение и сравнительная характеристика каучуков специального назначения, общие представления о процессе вулканизации, способы борьбы со старением данного вида материала, т.е. подбор оптимальной вулканизационной системы, синтез наполнителя и пластификатора для резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

Список использованной литературы

1 Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Большой справочник резинщика. Том 1. Резины и резинотехнические изделия. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 686 с.

2 Видемайер М. Пластификатор MESSAMOL для бутадиен-нитрильных каучуков // Каучук и резина. – 2009. – №5. – С. 11 – 14.

3 Салькеева Л.К., Чечихина К.А., Каколина Г.М., Сугралина Л.М., Омашева А.В., Салькеева А.К. Влияние термического старения на свойства пероксидных вулканизаторов этиленпропиленовых каучуков // Материалы респуб. научн.-практ. конф., посв. 80-летию города Караганды «Наука и инновации – важные факторы развития «зеленой экономики» Казахстана» (19 – 20 сентября 2014). – Караганды, 2014. – С. 79 – 83.

4 Белозеров Н.В. Технология резины. – М.: Издательство «Химия», 1979. – 470 с.

5 Аверко-Антонович Л.А. Химия и технология синтетического каучука. – М.: Изд-во «Колос», 2008. – 357 с.

6 Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Большой справочник резинщика. – М.: Издательский центр «Техинформ», 2012. – 648 с.

7 Борзенкова А.Я. Каучуки общего и специального назначения. – М.: Изд-во БГТУ, 1997. – 106 с.

8 Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. – Л.: Химия, 1973. – 296 с.

9 Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. – М.: Интерпериодика, 2002. – 492 с.

10 Клюев М.В., Насибулин А.А. Химия высокомолекулярных соединений. – Иваново, ИвГУ, 2011. – 34 с.

11 Рюткянен Е.А., Волин Ю.М., Корчемкин С.Н. Переработка и применение эластомеров. – СПб: СПбГТИ(ТУ), 2010. – 64 с.

12 Бурмистров И.Н., Сладков О.М. Определение механических характеристик полимерных материалов при испытании на растяжение. – Саратов: СГТУ, 2009. – 36 с.

13 Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. – Долгопрудный: Интеллект, 2011. – 768 с.

14 Sevostyanova K.A., Sugralina L.M., Omasheva A.V., Rozhkovoy I.E., Kakolina G.M. Influence of Type of Rubber Vulcanization System Based on Isoprene Rubber on Thermal Aging. // Education and Science without Borders. – Vol. 5. – № 10 (2). – 2014. – P. 145 – 147.

15 The Chemical Journal / Химический журнал 2013 №07-08, М.: ЗАО "ХимПресс", 2013. — С. 63-67

16 Гришин Б.С., Власов Г.Я. Основные направления рецептуростроения резин для легковых шин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. – 173 с.

17 Кандырин К.Л. Основы материаловедения эластомерных материалов. – М.: МИТХТ, 2001. – 104 с.

18 Спиридонова М.П. Создание композиций противостарителей и исследование их влияния на свойства резин. – Волгоград: ВолгГТУ, 2003. – 20 с.

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

20 Черезова Е.Н., Мукменева Н.А., Архиреев В.П. Старение и стабилизация полимеров. – Казань: Изд-во Казан. национального исслед. технол. ун-та, 2012. – 150 с.

21 Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П., Михайлюк А.Е. Высокотемпературное старение резин на основе этилен-пропиленового каучука, модифицированного частицами металлов переменной валентности // Каучук и резина. - №5. – 2010. – с. 43 – 47.

22 Макаров Т.В., Ключников О.Р., Вольфсон С.И., Хакимуллин Ю.Н., Дебердеев Р.Я. Термическое старение резин на основе СКЭПТ и бутилкаучука // Каучук и резина. – 2004. – №1. – С. 15 – 17.

23 Галимова Е.М. Применение и переработка СК. Серная вулканизация каучуков. – Нижнекамск: НХТИ КНИТУ, 2012. – 80 с.

24 Мукменева Н.А., Бухаров С.В., Черезова Е.Н., Нугуманова Г.Н. Фосфорорганические антиоксиданты и цветостабилизаторы полимеров. – Казань, КГТУ, 2010. – 287 с.

25 Просенко А.Е. Полифункциональные серо-, азот-, фосфорсодержащие антиоксиданты на основе алкилированных фенолов: синтез, свойства, перспективы применения. – М.: Мир, 2010. – 34 с.

26 Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 391 с.

27 Туренко С.В., Пучков А.Ф., Каблов В.Ф. Наполнители для резин. – Волгоград: ВолгГТУ, 2005. – 72 с.

28 Бурдонов А.Е. Физико-механические характеристики композиционных материалов на основе отходов производства с различными рецептурами // Инженерно-строительный журнал. – 2012. – №9(35). – С. 14 – 22.

29 Конобеева А.Б. Материаловедение лакокрасочных, резиновых, керамических, строительных и стекломатериалов. – Мичуринск: Изд-во МичГАУ, 2007. – 169 с.

30 Никитин Ю.Н., Корнев А.Е. Влияние микроструктуры поверхности техуглерода на прочностные и электропроводящие свойства резин // Каучук и резина. – 2005. – №5. – С. 16 – 18.

31 Минигалиев Т.Б., Дорожкин В.П. Технология резиновых изделий. – Казань, КГТУ, 2009. – 236 с.

32 Туренко С.В., Пучков А.Ф., Каблов В.Ф. Наполнители для резин. – Волгоград: ВолгГТУ, 2005. – 72 с.

33 Ксантос М. Функциональные наполнители для резин. – СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.

34 Крынкина В.Н. Композиционные эластомерные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами. – М.: РХТУ им Д.И. Менделеева, 2007. – 20 с.

35 Меледина Л.А. Новые наполнители и промоторы адгезии для резин, полученные на основе синтетических слоистых силикатов. – М.: МИТХТ имени М. В. Ломоносова, 2006. – 24 с.

36 Крынкина В.Н. Сырье, материалы и технология резиновой промышленности // Информационный бюллетень. – 2010. – №04. – 174 с.

37 Портнягина В.В. Разработка уплотнительных резин на основе морозостойких каучуков и ультрадисперсных наполнителей для техники севера. – М.: МИТХТ имени М. В. Ломоносова, 2010. – 24 с.

38 Стрижак Е.А. Исследование однородности резин с моно - и бинарными композициями наноструктурированного углеродного наполнителя. – М.: РосЗИТЛП, 2010. – 18 с.

39 Корнев Ю.В. Модификация поверхности технического углерода и ее влияние на технологические и физико-механические свойства резин. – М.: МИТХТ имени М. В. Ломоносова, 2007. – 23 с.

40 Юловская В.Д., Шершнева В.А. Сетчатые эластомеры. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2009. – 20 с.

41 Omasheva A.V., Sugralina L.M., Kakolina G.M., Sevost'yanova K.A., Salkeyeva L.K., Kenzhetaeva S.O. Application of highly dispersed amorphous silica as filler for

isoprene rubber to prevent its thermal aging //Theoretical and Experimental Chemistry: Abstracts of the Vth International scientific conf. (24 – 27 September 2014). – Karaganda: KSU Publishing House, 2014. – P. 65 – 66.

42 Севостьянова К.А., Омашева А.В Синтез и исследование жидкого стекла и белой сажи на основе отхода Карагандинского кремниевого завода // Материалы научно-практической конференции магистрантов и студентов «Букетовские чтения – 2016» (24 – 25 марта 2016 г.). –Қарағанды: ҚарМУ баспасы, 2016. – С. 186 – 189.

43 Широкова Е.С. Массоперенос пластификатора в эластомерных композиционных материалах и их адгезионные свойства. – М.: МИТХТ имени М.В. Ломоносова, 2009. – 21 с.

44 Савельчев А. П., Ильязов М. Ф. Способ выделения синтетических каучуков // Патент № 2418020, 2010.

45 Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Минигалиев Т.Б. // Каучук и резина. – 2006. – № 3. – С. 27 – 30.

46 Лозбин В. И., Мочальников С. В., Солодов Г.А. // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – № 2. – С 149 – 151.

47 Севостьянова К.А., Омашева А.В., Тажбаев Е.М., Каколина Г.М., Салькеева, Л.К., Сугралина Л.М. Способ получения осажденного кремнеземного наполнителя //Патент на полезную модель № 95295 от 14.10.2015г. МЮ РК.

48 Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс. – СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.

49 Mittal V. Surface Modification of Nanotube Fillers. – Wiley-VCH, 2011. – P. 316.

50 European Polymer Journal 2007 Vol. 43 №10 (articles). Elsevier. — ISSN 0014-3057.

51 Thomas S. et al. Natural Rubber Materials. Volume 2: Composites and Nanocomposites. 2014. XXIII, 830 p. —

ISBN: 978-1-84973-631-2 — (RSC Polymer Chemistry Series No. 8).

52 Vilgis T.A., Heinrich G., Kluppel M. Reinforcement of Polymer Nano-Composites: Theory, Experiments and Applications. Cambridge University Press, 2009. — 222 p. — ISBN: 0521874807.

53 Cuppoletti J. (ed.) Metal Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses. InTech. 2011. 698 p.

54 Хьюи Дж. Неорганическая химия. Структура вещества и реакционная способность. — М.: Химия, 1987. — 696 с.

55 Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. — М.: Химия, 2001. — 472 с.

56 Реми Г. Курс неорганической химии. — Т. 2. — М.: Мир, 1966. — 837 с.

57 Мясникова С.Н. Бинарные промотеры взаимодействия белой сажи с каучуком. — Москва, МИТХТ имени М.В. Ломоносова, 2012. — 27 с.

58 Сырьё, материалы и технология резиновой промышленности 2012 №04. Информационный бюллетень. 176 с.

59 Крынкина В.Н. Композиционные эластомерные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. — 20 с.

60 Волконский Б.В., Коновалов П.Ф., Маклшев С.Д. Минерализаторы в цементной промышленности. — М.: Мир, 1964. — 197 с.

61 Белостоцкая И.С. Химия кремния. — М.: ИНФРА-М, 2008. — 64 с.

62 Горев Д.С. Получение нанокремнезема на основе гидротермальных растворов. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. — 186 с.

63 Страхов Н.М. Геохимия кремнезема. – М.: Наука, 1966. – 424 с.

64 Жуковский С. Пособие к практическим занятиям по неорганической химии. – М.: Наука, 1998. – 102 с.

65 Севостьянова К.А., Омашева А.В., Байкенов М.И., Тажбаев Е.М. Влияние каменноугольной смолы на свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука // Химия твердого топлива. – 2016. – № 6. – С. 45 – 50.

66 US Patent № 6448310. Flame retardant composition for polyurethanes. Оpubл. 09.10.2012.

67 Севостьянова К.А., Омашева А.В., Сугралина Л.М. Влияние технологических добавок органического и неорганического происхождения на свойства резин на основе изопренового каучука при термическом старении // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (26 – 30 сентября 2016 г.). – Екатеринбург, 2016. – Т. 3. – С. 326 - 327.

68 Qi Wang, Yuan Lin // Polymer Degradation and Stability, 2006, Volume 91, Issue 12, P. 31–310.

69 Yinghong Chen, Qi Wang, Wei Yan, Hongmei Tang, Yinghong Chen // Polymer Degradation and Stability, 2006, Vol. 91, Issue 11, P. 263–264.

70 Omasheva A.V., Sevostyanova K.A. Development of new adhesive formulation of cold cure based on chloroprene rubber // Education and Science without Borders. – 2016. – Vol. 7. – № 13 (1). – P. 121 – 123.

71 Beach M.W., Rondan N.G., Froese R.D., Gerhart B.B. Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives // Polymer Degrad. Stab. – 2008. – Vol. 93. – №9. – P. 64 – 73.

72 Omasheva A.V., Sevostyanova K.A., Zavgorodnyaya M.A. Adhesives of cold curing based on chloroprene rubber brand Skaupren G-40T // Вестник Карагандинского Университета. – Серия химия. – 2015. – №4 (80). – С. 76 – 79.

73 Junfeng Xiao et al. Fire retardant synergism between melamine and triphenyl phosphate in poly(butylene terephthalate) // *Polymer Degrad. Stab.* –2006. – Vol. 91. – P. 93 – 100.

74 Красовский В.Н., Воскресенский А. М., Харчевников В.М. Примеры и задачи по технологии переработки полимеров. – Л.: Наука, 1984. – 240 с.

75 Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. – М.: Мир, 1985. – 240 с.

76 Деева Е.В., Глухарева Т.В., Зыбина Н.А., Моржерин Ю.Ю. // *Известия Академии Наук. Серия химическая.* – 2005. – Т. 54. – № 6. – С. 1492 – 1495.

77 Lawson A., Searle C.E. Cyclisation of some thiobenzamido-compounds // *J. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 5. – № 10. – P. 1556 – 1559.

78 Севостьянова К.А., Омашева А.В., Сугралина Л.М. Влияние каменноугольной смолы на свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука. // IV Всеросс. конф. по органической химии (22 – 27 ноября 2015 г.). – М.: Изд-во МГУ, 2015. – С. 236 – 237.

79 Sevost'yanova K.A., Omasheva A.V., Baikenov M.I., Tazhbaev E.M. Effect of Coal Tar on the Properties of Butadiene-Nitrile Rubbers // *Solid Fuel Chemistry.* – 2016. – Vol. 50. – № 6. – P. 376 – 380.

80 Ohta M., Shin C. The Syntheses and Properties of 5-Thiazones // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1995. – № 38. – P. 4 – 6.

81 Funke E., Huisgen R. and Schaefer F.C. Addition reactions of thiazol-5(4H)-ones—IV: Synthesis, tautomerism and addition reactions of 2-phenylthiazole-5-thiols // *Chem. Ber.* – 1991. № 4. – P. 550 – 554.

82 Potts K. T., Singh U. P. Mesoionic derivatives of the 1,3-dithiole system // *J. Chem. Soc.* – 1999. № 8. – P. 569 – 572.

83 Hans G. 1.3-Dipolare cycloadditionen mit 1.3.2-oxathiazolium-5-oxiden. Ein neuer weg in die 5-aryl-isothiazol-reihe // *Tetrahedron letters*. – 2001. – Vol. 12. – P. 1282 – 1293.

84 Barrett G.C., Khokhar A.R., Chapman J.R. Reactions of thioacetic acid with aminoacids // *J. Chem. Soc. D*. – 2009. – Vol. 8. – P. 818 – 824.

85 Baldwin J.E., Mcdaniel M.C., Newton M.G., Paul I.C. The structure of the adduct from N-[-bromobenzyl]-isoquinolinium bromide and carbon disulfide // *Tetrahedron Letters*. – 1996. – Vol. 13. – P. 239 – 243.

86 Shiba T. and Kato T. Mesoionic 5-Acylimino-2-methylthiothiazoles// *Bull. Chem. Soc. Japan*. – 2004. – Vol. 46. – P. 64 – 70.

87 Bahrami K., Khodae M.M., Naali F. Mild and Highly Efficient Method for the Synthesis of 2-Arylbenzimidazoles and 2-Arylbenzothiazoles // *J. Org. Chem*. – 2008. – Vol. 73. – P. 35 – 37.

88 Itoh T., Nagata K., Ishikawa H., Ohsawa A. Synthesis of 2-Arylbenzothiazoles and Imidazoles Using Scandium Triflate as a Catalyst for Both a Ring Closing and an Oxidation Steps // *Heretocycles*. – 2004. – Vol. 63. – №12. - P. 69 – 83.

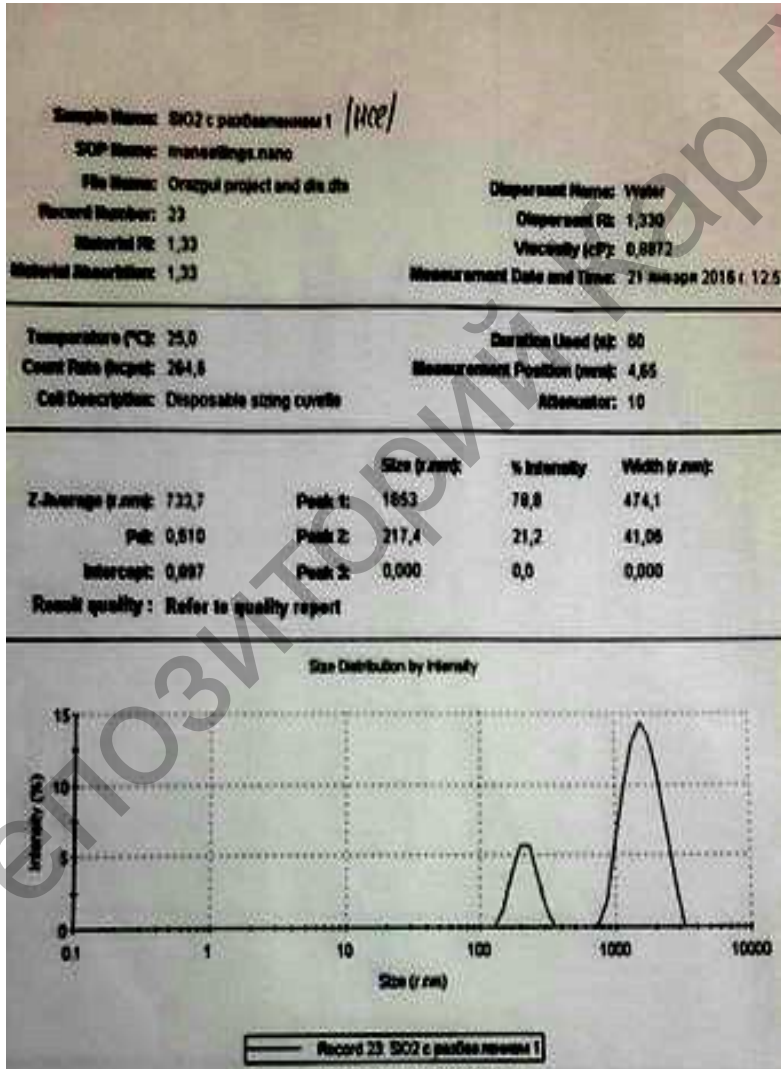
ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Физико-химические свойства некоторых пластификаторов (ГОСТ 8728-77)

Пластификатор	Плотность при 20°C, кг/м ³	Показатель преломления при 20°C	Динамическая вязкость при 20°C, мПа·с	T _{кип} °C	T _{всп} °C	T _{эласт} °C
Эфиры ортофталевой кислоты						
Дибутифталат	1045-1049	1,492-1,494	19-20	340	168	-40
Ди-(2-этилгексил)фталат	982-986	1,486-1,487	80-85	386	205	-50
Эфиры ортофосфорной кислоты и спиртов или фенолов						
Дифенил-2-этилгексилфосфат	1092	-	-	265	200	-36
Трифенилфосфат	1201	-	8,6	407	225	-48,5
Эфиры алифатических кислот и алифатических спиртов						
Ди-(2-этилгексил)азелат	915	1,4450	17-23	237	205	-60
Дибутылсебацинат	934-938	1,4410-1,4450	7-11	345-349	183	-12
Ди-(2-этилгексил)себацинат	913-919	1,4500-1,4540	19-23	222-228	215	-60
Эфиры алифатических карбоновых кислот и гликолей						
Триэтиленгликоль-2-этилбутират	955	1,4404	11,5	196	197	-65
Дибутиловый эфир полипропиленгликоль адипината	1100-1200	-	1100-1800	-	-	-
Эфиры тримеллитовой кислоты и спирта						
Три(2-этилгексил)тримеллитат	987	1,485	286	260	260	-46
Тетра(2-этилгексил)пиромеллитат	987	1,485	675	-	260	-35

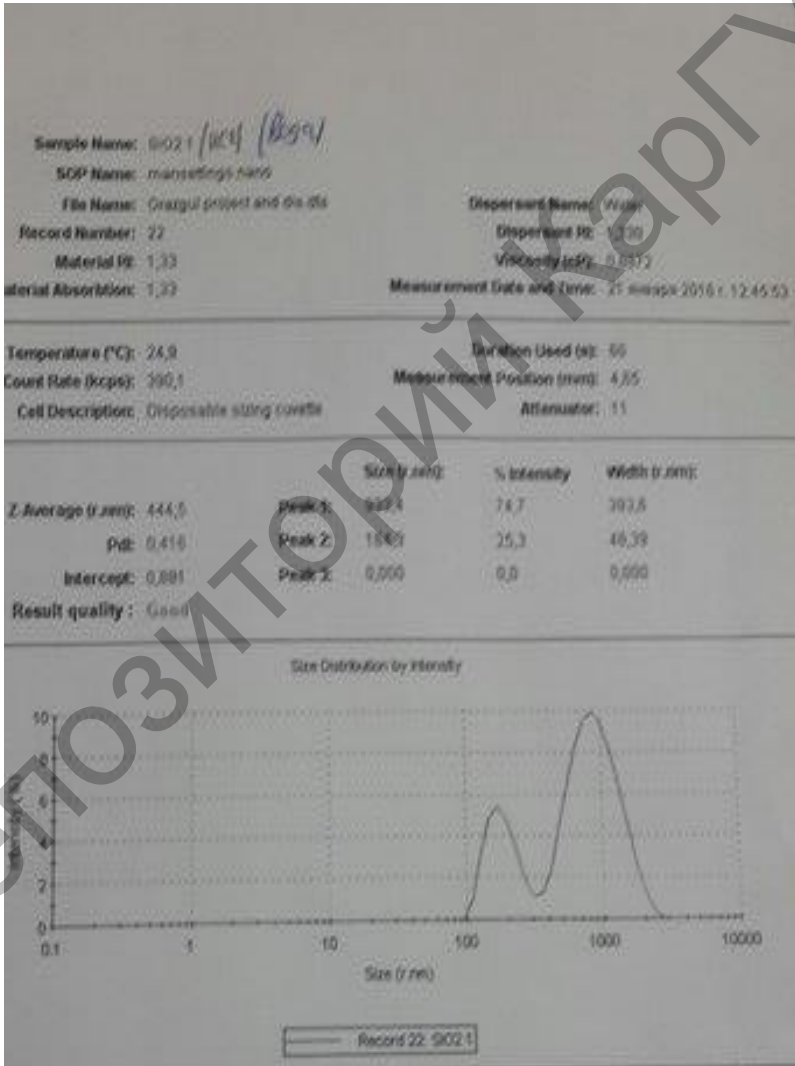
ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Анализ кремнеземного наполнителя на основе калиевого жидкого стекла на наносайзере



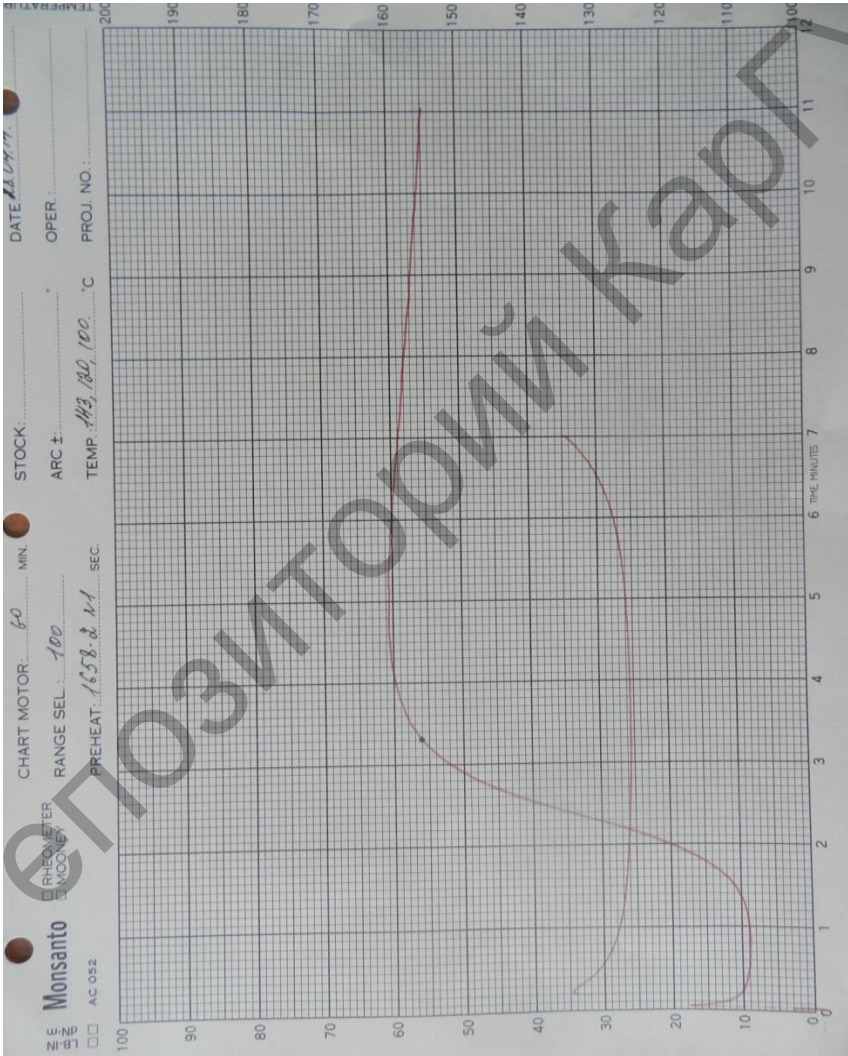
ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Анализ кремнеземного наполнителя на основе натриевого жидкого стекла на наносайзере



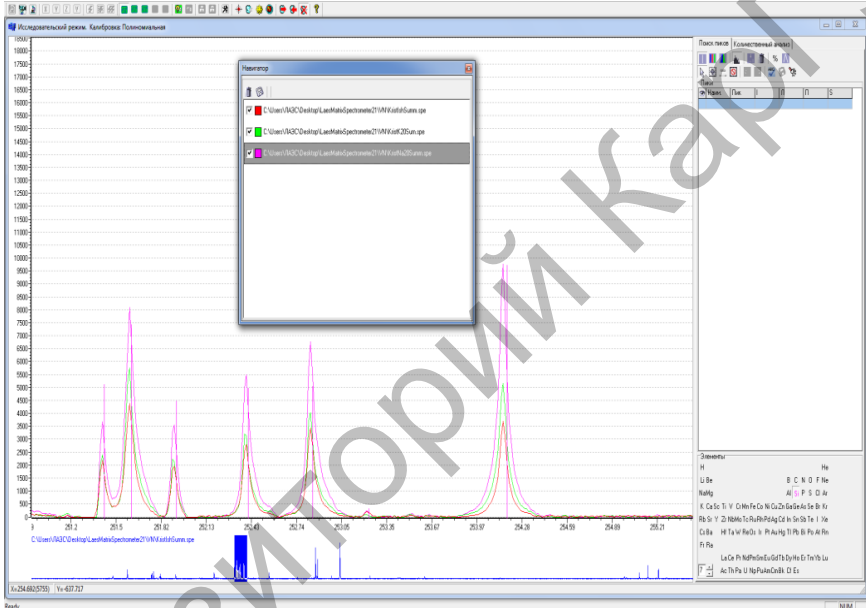
ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Кинетическая кривая вулканизации, и вязкости резины с введением БС-30



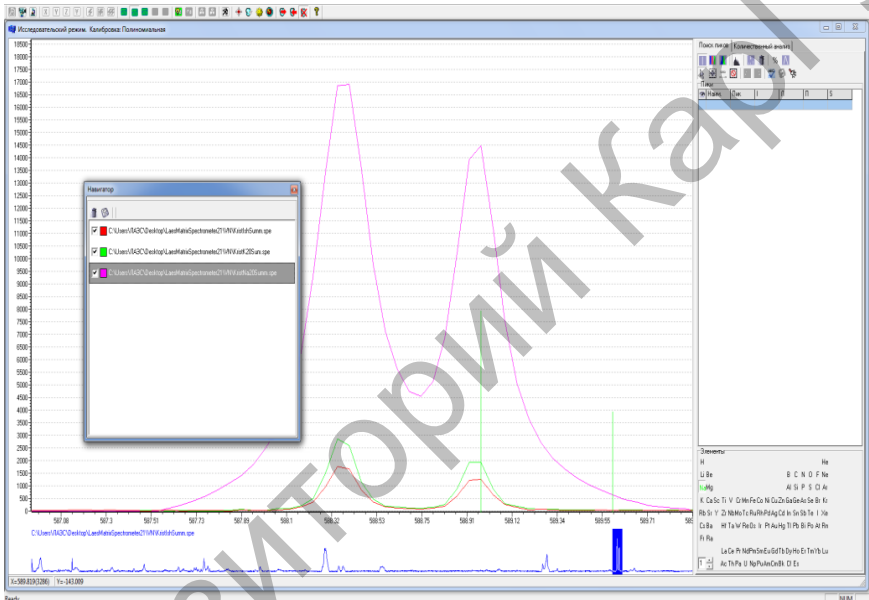
ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Анализ кремнеземного наполнителя на основе натриевого жидкого стекла на атомно-абсорбционном спектрометре на Si



ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Анализ кремнеземного наполнителя на основе натриевого жидкого стекла на атомно-абсорбционном спектрометре на Na



Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Общая характеристика каучуков.....	5
1.1 Каучуки специального назначения: характеристика и применение.....	5
1.1.1 Бутадиен-нитрильный каучук: получение, свойства, применение.....	24
1.1.2 Получение, состав, структура и свойства сополимеров бутадиена с акрилонитрилом.....	32
1.2 Получение и производство жидких стекол.....	37
1.2.1 Синтез и структура кремнеземных наполнителей на основе жидкого стекла.....	48
1.2.2 Синтез и анализ кремнеземных наполнителей жидкого стекла.....	60
1.2.3 Области применения коллоидной кремнекислоты.....	70
1.2.4 Производство кремнеземных наполнителей.....	74
Глава 2. Наполнители для резин органического происхождения.....	82
2.1 Пластификаторы для резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков.....	82
2.2 Анализ каменноугольной смолы.....	88
2.3 Физико-механические методы исследования образцов резины.....	93
2.3.1 Влияние технологических нефтяных масел и смол на свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков.....	96
Заключение.....	127
Список использованной литературы.....	131
Приложение.....	140

Научное издание

**Омашева Айман Валекановна
Севостьянова Кристина Александровна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА
СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-
НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ**

Монография

Усл. Печ. Л. 9,3. Тираж 500 экз. Заказ №541

Подписано в печать

Формат бумаги 60x84x16 Бумага офсетная

Отпечатано в типографии Арко
100000, г. Караганда, ул. Сатпаева 15 тел. +7 (7212) 41-17-80