**Каблов В. Ф., Новопольцева О.М**

# КАУЧУКИ И РЕЦЕПТУРЫ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

## ЧАСТЬ 2

**Волгоград**
**2017**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**В. Ф. Каблов, О.М. Новопольцева**

# КАУЧУКИ И РЕЦЕПТУРЫ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

ЧАСТЬ 2

Электронное учебное пособие

**Волгоград**
**2017**

УДК 678.4(07)
ББК 35.721я73
К 122

Рецензенты:
генеральный директор ОАО «Интов-Эласт», канд. тех. наук
*Куцов А.Н.*
главный технолог АО «Волтайр-Пром»
*Тиркашева О.В.*

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета.

**Каучуки и рецептуры эластомерных композиций** [Электронный ресурс]: учеб. пособие (Часть 2) / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан.(1 файл: 3,5 МБ) – Волгоград, 2017 г. - Режим доступа: http://lib.volpi.ru. – Загл. с титул. экрана.
ISBN 978-5-9948-2710-9

В учебном пособии рассматриваются вопросы применения каучуков в рецептах резино-технических изделий и шин. Описаны основные свойства каучуков специального назначения, производимых как в России, так и за рубежом. Рассматриваются составы вулканизующих и противостарительных систем, наполнителей, пластификаторов, применяемых для различных типов каучуков. Кроме того, в пособии затрагиваются вопросы автоматизированного проектирования рецепта резин. Приведены рецептуры резиновых смесей, предназначенных для изготовления резино-технических изделий с заданными свойствами.

Учебное пособие может быть использовано при изучении дисциплин «Общая технология полимерных материалов», «Теоретические основы переработки эластомеров», «Физико-химические основы переработки ВМС», «Основы теории совместимости полимеров», «Производственная практика (практика по получению профессиональных умений и опыта профессиональной деятельности)», «Производственная практика (научно-исследовательская работа)», «Преддипломная практика» для студентов направления 18.03.01 – «Химическая технология. «Рецептуростроение полимерных композиций», «Технология переработки полимеров», «Резины со специальными свойствами», «Технология изготовления изделий на основе эластомеров», «Учебная практика (практика по получению первичных профессиональных умений и навыков, в том числе первичных умений и навыков научно-исследовательской деятельности)», «Производственная практика (практика по получению профессиональных умений и опыта профессиональной деятельности)», «Производственная практика (научно-исследовательская работа)», «Преддипломная практика» для студентов направления 18.04.01 - «Химическая технология»

Ил. 16, Табл. 105. Библ. : 122 назв.

ISBN 978-5-9948-2710-9

© Волгоградский государственный технический университет, 2017
© Волжский политехнический Институт, 2017

**Оглавление**

Предисловие 5
Введение …….. 7
1. Бутадиенметилвинилпиридиновые каучуки . . . . . 11
2. Хлоропреновые каучуки . . . . . 16
2.1 Переработка хлоропреновых каучуков . . . . . 32
2.2 Выбор вулканизующих агентов, противостарителей, наполнителей и пластификаторов для ХК . . . . . 34
2.3 Переработка и применение хлоропреновых каучуков . . . . . 38
3. Бутилкаучук . . . . . 44
3.1 Построение рецептов композиций на основе БК и их переработка 47
3.2 Галогенированные бутилкаучуки . . . . . 52
4. Фторкаучуки и композиции на их основе . . . . . 64
4.1 Построение рецептов композиций на основе фторкаучуков . . . . . 69
4.2 Вулканизация и вулканизующие агенты фторкаучуков . . . . . 70
4.3 Наполнители и специальные добавки для фторкаучуков . . . . . 78
4.4 Пластификаторы и технологические добавки . . . . . 81
4.5 Смеси фторкаучуков с каучуками других типов . . . . . 84
5. Силоксановые каучуки . . . . . 89
6. Уретановые эластомеры и композиции на их основе . . . . . 101
6.1 Эластомерные композиции на основе вальцуемых уретановых каучуков . . . . . 104
6.1.1 Характеристика промышленных вальцуемых УК . . . . . 106
6.2 Сшивающие агенты . . . . . 109
6.3 Наполнители и пластификаторы . . . . . 115
6.4 Технологические свойства уретановых каучуков . . . . . 118
6.5 Свойства и применение резин из уретановых каучуков …..... 120
7. Эпихлоргидриновые каучуки и композиции на их основе . . . . . 125
7.1 Составление композиций на основе ЭХГК . . . . . 126
7.2 Применение эпихлоргидриновых каучуков. . . . . 132
8. Хлорсульфированный полиэтилен и композиции на его основе . . . . . 135
8.1 Составление рецептур эластомерных композиций на основе ХСПЭ 137
9. Композиции на основе этиленвинилацетатных каучуков. . . . . 142
. 9.1 Рецептуростроение композиций на основе ЭВАК . . . . . 145
10. Термопластичные эластомеры (термоэластопласты) . . . . . 151
….10.1 Диенвинилароматические блок-сополимеры (стирольные ТЭП). . 153
10.2 Термопластичные уретановые эластомеры . . . . . 156
10.2.1 Характеристика каучуков десмопан (Desmopan) фирмы Bayer. . 156
10.2.2 Химия и морфология термоэластопластов. . . . . 157
10.2.3 Механические свойства УТЭП . . . . . 161
10.2.4 Устойчивость УТЭП к внешним воздействиям . . . . . 163
10.3 Характеристика ТЭП типа Десмопан . . . . . 165

10.4 Составление композиций на основе УТЭП . . . . . 170
10.5 Переработка композиций на основе УТЭП . . . . . 170
10.6 УТЭП, усиленные стекловолокном . . . . . 172
10.7 Смешение УТЭП с полимерами других типов . . . . . 173
10.8 Термоэластопласты, получаемые методом динамической вулканизации . . . . . 174
11. Акрилатные каучуки . . . . . 179
11.1 Вулканизация АК . . . . . 182
11.2 Наполнители и пластификаторы для АК . . . . . 183
12. Полифосфазеновые каучуки и фторсодержащие нитрозоэластомеры. . 187
12.1 Полифосфазеновые каучуки. . . . . 187
12.2 Фторсодержащие нитрозоэластомеры. . . . . 194
13. Автоматизированное проектирование рецептур резин. . . . . 197
13.1 Основные направления применение информационных технологий при разработке эластомерных материалов. . . . . 197
13.2 Автоматизация расчетов, вычислительный эксперимент и оптимизация на различных стадиях разработок 199
13.3 Информационно-поисковые системы (ИПС) и автоматизированные банки данных (АБнД). . . . . 200
13.4. Компьютеризация процесса создания новых технических решений при создании многокомпонентных полимерных материалов и технологических процессов. . . . . 202
13.5. Эвристическая поддержка компьютерных технологий. . . . . 206

# Предисловие

Учебное пособие посвящено обзору современного ассортимента каучуков специального назначения, применение которых во многом обусловливает эффективность работы резинотехнических изделий работающих в особых условиях.

Основное направление рецептуростроения резин связано с выбором каучуков, ингредиентов и их количества в составе эластомерных композиций, обеспечивающим получение высокотехнологичной резиновой смеси и вулканизатов, удовлетворяющих потребителя по свойствам конечного продукта, конкурентоспособного по цене. Разрабатываемый рецепт должен обеспечивать необходимые эксплуатационные свойства изделия, и при этом композиция должна хорошо перерабатываться на технологическом оборудовании и, наконец, быть экологически безопасной, экономически целесообразной.

В конструкционных изделиях к резинам предъявляются различные технические требования, что в свою очередь, предполагает специальные рецептурные корректировки для создания необходимой эластомерной композиции с заданными свойствами. Происходит существенное ужесточение требований к надежности, долговечности изделий и расширению диапазона эксплуатационных параметров резино-технических изделий. Так по прогнозам ходимость грузовых шин достигнет 200 тыс км, а легковых – 100 тыс. км, температурных предел работоспособности деталей в автомобильных двигателях и нефтетехнике достигнет 200 $^0$С, долговечность резиновых изделий в строительных конструкциях составит десятки лет. Для достижения этого технологу необходимы не только глубокие теоретические знания, но и достаточный практический опыт. Опытный «рецептурщик», обладая большими теоретическими знаниями, может создать композицию, отвечающую техническим требованиям, не прибегая к применению так называемых «экзотических» материалов.

Данное пособие является второй частью пособия «Каучуки и вулканизающие системы эластомерных композиций» (Новопольцева О.М. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности. Часть 1. : учеб. пособ. / О.М. Новопольцева, В.Ф. Каблов, М. Я. Логвинова ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 194с.). Авторами рассматриваются как свойства традиционных материалов, применяемых в резиновой промышленности, так и вновь появившихся на мировом рынке, а также кратко описано автоматизированное проектирования рецепта резин.

В настоящее время при разработке эластомерных композиций широко применяется компьютерная техника, информационные технологии, которые используются для создания банков данных по рецептуре резин, планирования эксперимента и автоматизированнонного проектирования, а

также для организации контроля качества изделий и технологического процесса. Подробно эти проблемы изложены в книге Каблова В.Ф., Агаянца И.М. «Информационные технологии в разработке и в производстве эластомерных материалов». (Волгоград, 2009).

Разработке эластомерных материалов, работающих в особых условиях были посвящены работы, проводимые в НИИЭМИ, ВНИИСКе, МГТУ (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), Казанском химико-технологическом университете, в ВолгГТУ на кафедрах ХТПЭ и «Аналитическая, физическая и физико-химия полимеров» и Волжском политехническом институте (филиал) ВолгГТУ на кафедре ВТПЭ под руководством Каблова В. Ф.

Авторы надеются, что предлагаемое пособие окажет помощь в разработке рецептур резиновых смесей на основе каучуков специального назначения, наполнителей и других ингредиентов, а также использования разнообразных технологических способов переработки.

## Введение

Резиновые смеси (эластомерные композиции) представляют собой сложные композиционные материалы, включающие 10-20 компонентов, хотя, в принципе, для создания простейшей эластомерной композиции их достаточно всего несколько.

В изданных ранее учебниках, монографиях и учебных пособиях [1-15] представлено большинство каучуков, включая особенности их синтеза и структуры получаемых полимеров, а также рассмотрение их физических, технологических и эксплуатационных характеристик. Однако за последние 10-15 лет на мировом рынке произошли существенные изменения в ассортименте, что потребовало обновления информации в предствляемом пособии.

Решение сложных задач по разработке и изготовлению РТИ с улучшенными эксплуатационными свойствами невозможно без использования новых каучуков специального назначения (бутадиенметилвинилпиридиновые каучуки, хлоропреновые каучуки, акрилатные, эпихлоргидриновые, фторкаучуки,силоксановые каучуки, уретановые , этиленвинилацетатные, гидрированные бутадиен-нитрильные. полифосфазеновые и др.).

В современной резиновой промышленности применяются десятки каучуков различной химической структуры и многие сотни ингредиентов. Применяя различные сочетания каучуков и ингредиентов, получают резины с различными, часто уникальными свойствами.

Процесс вулканизации существенно влияет на свойства эластомерной композиции, придавая ей высокую эластичность, высокие прочностные показатели, повышает твёрдость и устойчивость к воздействию высоких температур. Все эти свойства придаются эластомерным композициям вулканизующими агентами, образующими пространственные поперечные связи между макромолекулами каучука, являющегося основой композиции.

Наличие большого количества ингредиентов в составе композиции необходимо с одной стороны для придания хороших технологических свойств в процессе их переработки, с другой – для придания вулканизатам необходимой структуры материала, обеспечивающей требуемый комплекс физико-химических и физико-механических свойств вулканизатов. В принципе, резиновая смесь может и не содержать большого количества ингредиентов. Необходимые технологические свойства и эксплуатационные характеристики вулканизатов могут быть достигнуты за счёт научно-обоснованного и рационального подбора ингредиентов, обеспечивающих как хорошую перерабатываемость эластомерной композиции на технологическом оборудовании, так и гарантирующих получение вулканизатов с высокими техническими свойствами. При этом создаваемая композиция не должна быть слишком дорогой.

Для выполнения таких требований технолог-рецептурщик должен обладать высокой теоретической подготовкой, знанием достоинств и недостатков применяемого сырья и материалов, высокой интуицией. Требуется предусмотреть, как будут взаимодействовать те или иные ингредиенты при их совместном присутствии в композиции, а такие взаимодействия могут часто приводить не только к положительному, но и к отрицательному результату. По сути дела – создание рецепта новой целевой эластомерной композиции является глубоко творческим процессом, требующим от его создателя высокой теоретической подготовки, опыта и интуиции. Не случайно, очевидно, существующее мнение, что создание нового целевого рецепта эластомерной композиции – это наполовину наука, наполовину искусство, остается актуальным и сейчас.

Во второй части пособия рассматривается получение резин на основе каучуков специального назначения. Эти каучуки позволяют получить резины для изделий, работающих в особых условиях – маслобензостойких, агрессивостойких, работающих при повышенных температурах и т.п. В монографии представлена информация о создании огнетеплозащитных материалов на основе эластомерных композиций, работающих в экстремальных условиях[16-17].

В пособии представлена информация из зарубежных и российских источников , а также данных специализированных интернет-ресурсов.

Проблемы применения новых каучуков и ингредиентов регулярно рассматриваются на конференциях резинщиков «Сырье и материалы для резиновой пром-ти: Настоящее и будущее», «Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов», «Каучук и резина». В материалах этих конференций содержится наиболее актуальная информация, необходимая для производства шин и РТИ, удовлетворяющих современным требованиям.

**Библиографический список**

1. Каблов В.Ф Каучуки и рецептуры эластомерных композиций. Часть 1. : учеб. пособ. / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М. Я. Логвинова ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 194 с.

2. Большой справочник резинщика. Ч1. Каучуки и ингредиенты/Под ред. С. В. Резни-ченко, Б 79 Ю. Л. Морозова.- М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012.-744с.; ил.

3. Корнев Е.А. Технология эластомерных материалов / Е.А. Корнев, А.М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Эксим, 2009. - 504с.

4. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и ре-зинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.

5. Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Демидов Д.В., Соловьева Ю.В. Каучуки для изго-товления резино-технических изделий с повышенным ресурсом работоспособно-сти. Учебное пособие.–Волгоград, ИУНЛ ВолгГТУ 2013.-72с.

6. Технология резины: Рецептуростроение и испытания/Под ред. Дика Дж. С. – Спб: Научные основы и технологии, 2010.-620с.

7. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф.. Каучук и резина. Наука и технология. Монография. Пер.с англ.: «Интеллект», г. Москва, 2011.-768с.

8. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Казан. Гос. Технол. Ун-т.-Казань: КГТУ,2010. -506с.

9. А.М. Пичугин. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. Научное из-дание-Москва, 2008.-383 с.

10. Куперман Ф.Е. Новые каучуки для шин.- М.: НТЦ «НИИШП», 2005. -329с.

11. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы переработки, применение.- М.: «НИФ РИ-АС» , 2007. -384с.

12. Технология получения мономеров и синтетических каучуков : монография / В.И. Аксенов, Ю.М. Казаков, В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. –Волгоград : ВолгГТУ, 2013. – 515 с.

13. Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых техниче-ских изделий. - Воронеж:Воронеж.гос.технол.акад., 2007.-972с.

14. Махлис Ф.А. Терминологический справочник по резине / Ф.А. Махлис, Д.Л. Фе-дюкин. – М.: Химия. 1989. – 400 с.

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

16. Каблов В.Ф., Кейбал, Н.А., Новопольцева, О.М. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами: монография //ВПИ (фили-ал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 203 с.

17. Каблов, В.Ф. Огнетеплозащитные эластомерные композиции и покрытия на их основе: учебное пособие / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, О.М. Новопольцева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. –87 с.

18. Агаянц И.М. Поваренная книга резинщика. М: Гелиопринт. 2009. – 120 с

19. Аксенов В. И. , Золотарев В. Л. Итоги работы российских предприятий по произ-водству синтетического каучука в 2015 году // XXI международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Тех-нологиb», Москва, 2016г. : Научная программа / ФГУП "НИИ шинной промыш-ленности" : тезисы докл. / ООО «НТЦ «НИИШП». – Москва, 2016.

20. Handbuch für die Gummi - Industrie. - Leverkusen: Bajer, 1992. – 797 c.

21. Handbook of elastomers / Ed by A. K Bhowmick. H. L. Stephens. - 2 nd edi¬tion - N. Y., Basel: Marcel Dekker, 2001. – 922 p.

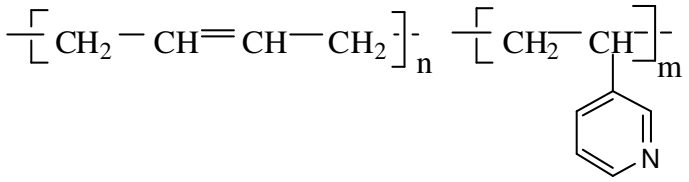
22. White,J.R. Rubber Tethnologist's: Handbook / J. R White. S. K. De. United Kingdom: Smithers Rapra Technology, 2001.- Vol.1.- 600 p.

23. Handbook of Specialty Elasiomers/ Edited by Robert C. Klingender. - USA: CRC Press. 2008. - 558 p

## 1. Бутадиен-метилвинилпиридиновые каучуки (СКМВП)

Бутадиен-метилвинилпиридиновые каучуки являются сополимерами бутадиена преимущественно с винилпиридином или алкилированными винилпиридинами. Из последних наибольшее применение получил 2-метил-5-винилпиридин (МВП).

Совместной полимеризацией бутадиена с 2-метил-5-винилпиридином при 5 $^0$С получают полимеры линейного строения:



Последовательность сочетания молекул бутадиена и МВП может быть различной: бутадиен-МВП, бутадиен-МВП-МВП, бутадиен-бутадиен-МВП и т.д. Звенья бутадиена могут быть присоединены в положениях 1,4 и 1,2.

В каучуке СКМВП-15 на 12,5 моль бутадиена приходится 1 моль метил-5-винилпиридина. Обычно содержание винилпиридновых звеньев в каучуках не превышает 30 %.

Соотношение бутадиена и МВП в двойных сополимерах принимается соответственно 90 : 10; 85 : 15; 75 : 25; 60 : 40. В обозначении марки каучука цифра указывает на содержание в нем МВП-звеньев. С увеличением содержания МВП возрастает прочность и стойкость вулканизатов к действию смазочных материалов, но ухудшается морозостойкость.

По стойкости к нагреванию, действию кислорода, озона, УФ и ионизирующего излучения винилпиридиновые каучуки практически не отличаются от бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных сополимеров. Для стабилизации винилпиридиновые каучуки используют обычные аминные или (и) фенольные антиоксиданты (1-2% от массы каучука).

Пиридиновые группы винилпиридиновых каучуков могут участвовать в разнообразных химических реакциях, приводящих обычно к образованию поперечных связей между макромолекулами. Так, с минеральными и сильными органическими кислотами эти группы образуют соли, с хлоридами Zn, Fe, Ni, Co, Cd – комплексные соединения, с галогенсодержащими органическими соединениями – четвертичные аммониевые соли, с карбоксильными группами кислот и гидроксильными группами спиртов – водородные связи; взаимодействуют также с функциональными группами хлорсульфированного полиэтилена, эпоксидных смол и другими.

Получают винилпиридиновые каучуки эмульсионной сополимеризацией мономеров по технологии производства других эмульсионных каучуков.

Кроме каучуков изготавливаются метилвинилпиридиновые латексы при соотношении бутадиена и МВП соответственно 95 : 5 и 90 : 10. Такие латексы совместно с фенолформальдегидными смолами применяются при пропитке тканей для увеличения прочности связи с накладываемой резиновой смесью. Прочность связи при этом в 1,5-2 раза выше по сравнению с пропиткой бутадиен-стирольными латексами.

Типы и марки каучуков. Винил-пиридиновые каучуки выпускаются в ряде стран: СКМВП (Россия), Филпрен VP (США), Бунатекс VP (Германия); бутадиенстирол-винилпиридиновые СКС-МВП (Россия); бутадиенакрилонитрил-винилпиридиновые СКН-МВП (Россия); филпрен VP (США).

Физические свойства. Молекулярная масса твердых СКМВП составляет (50-150) $\cdot 10^3$, жидких (2-15) $\cdot 10^3$ (по Штаудингеру). Плотность зависит от состава каучука и изменяется в пределах 0,92-0,98 кг/м$^3$.

СКМВП имеют аморфную нерегулярную структуру. Температура стеклования зависит от содержания винильных сомономеров и составляет от –50 до -70 $^0$C.

Каучуки, содержащие 5-15 % винилпиридина растворимы в обычных ароматических и алифатических растворителях. При более высоком содержании винилпиридина и особенно при дополнительном введении в макромолекулу акрилонитрила повышается растворимость винилпиридиновых каучуков в кетонах и сложных эфирах (ацетон, этилацетат). С увеличением содержания винилпиридина возрастает гидрофильность каучука; сополимеры, содержащие свыше 50 % винилпиридина растворимы в воде.

Технологические свойства. Каучук СКМВП требует пластикации. Термопластикация осуществляется при температуре 120-140 $^0$C, механическая пластикация удается только при низких температурах (25-35 $^0$C) в две-три стадии. Все известные химические пластификаторы не оказывают влияния на процесс пластикации. Изменить вязкость винилпиридиновых каучуков в широких пределах удается лишь с помощью полярных пластификаторов (бензальхлорида и др.).

Переработку каучуков и смесей на их основе осуществляют на обычном технологическом оборудовании резиновых производств – вальцах, смесителях, каландрах и др.

Резиновые смеси, в особенности на основе каучуков, содержащих более 10 % винилпиридина, характеризуются повышенной склонностью к подвулканизации. Этот недостаток можно частично устранить следующими приемами:

1) уменьшением количества в составе рецепта оксида цинка;

2) применением в качестве вулканизующих агентов доноров серы (например, 4,4'-дитиодиморфолина) в сочетании с небольшим количеством серы и ускорителями вулканизации замедленного действия;

3) введением в состав рецепта замедлителей преждевременной вулканизации, например, фталевого ангидрида;

4) применением небольших количеств серы и повышенных количеств ускорителей вулканизации (2-3 масс. ч.).

Вулканизация. Вулканизацию бутадиен-метилвиниловых каучуков можно проводить серой, дитиоморфолином (Sulfasan R) совместно с ускорителями вулканизации (альтаксом, тиурамом Д и др.), эпоксидными и фенол-формальдегидными смолами. Реакция сшивания осуществляется путем взаимодействия этих веществ по двойным связям, находящимся в линейной цепи каучука в звене бутадиена.

Пиридиновые группы, входящие в состав полимера, могут вступать в химические реакции, приводящие к сшиванию полимера, с активными галогенсодержащими органическими соединениями: трихлортолуолом, гексахлор-n-ксилолом (гексол 3В), тетрахлорхинолом и др., которые целесообразно применять совместно с серой (1-2 масс. ч.). В процессе вулканизации галогенсодержащими соединениями образуются четвертичные аммониевые соли (ЧАС), определяющие все специфические свойства вулканизатов. Они превосходят обычные серные вулканизаты по стойкости к большинству масел и растворителей; синтетическим смазкам типа сложных эфиров, гидравлических жидкостей не только при обычных, но и повышенных (150-200 $^0$C) температурах.

Некоторые хлорсодержащие полимеры, например, поливинилхлорид (ПВХ) могут образовывать с пиридиновыми группами соединения типа ЧАС. Так при совместном вальцевании ПВХ и СКМВП при 170 $^0$C получают сополимеры, обладающие высокой ударной вязкостью.

Все каучуки типа СКМВП могут термовулканизоваться при температурах свыше 100 $^0$C, особенно активно – при 150-160 $^0$C.

Свойства вулканизатов. Для определения механических свойств вулканизатов из СКМВП принят следующий состав резиновой смеси:

| | | | |
|---|---|---|---|
| СКМВП-15 | 100,0 | Рубракс | 5,0 |
| Сера | 1,0-1,5 | Стеарин технический | 2,0 |
| Сульфенамид БТ | 0,8-0,5 | Техуглерод П-234 | 50,0 |
| Оксид цинка | 5,0 | | |

Изготовление резиновой смеси на лабораторных вальцах осуществляется по следующему режиму (мин.):

| | | | |
|---|---|---|---|
| СКМВП-15 | 0 | Сульфенамид БТ | 15 |
| Рубракс | 6 | Техуглерод П-234 | 17 |
| Стеарин технический | 10 | Сера | 24 |
| Оксид цинка | 12 | | |

Общее время смешения на вальцах равно 28 мин.

В таблице 1.1 приведены механические свойства вулканизатов на основе СКМВП-15 с различным содержанием МВП.

Вулканизаты на основе СКМВП обладают высокой износостойкостью, усталостной выносливостью, имеют широкий температурный интервал эластичности, а так же высокую устойчивость к действию различных агрессивных сред. В таблице 1.2 приведены данные о стойкости вулканизатов на основе СКМВП-15 и СКН-15-МВП-15 в различных средах.

Таблица 1.1 – Свойства вулканизатов на основе СКМВП с различным содержанием МВП

| Содержание МВП, % | Условная прочность при растяжении, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % | Сопротивление раздиру, кгс/см | Твердость, ед. Шор А | Коэффициент морозостойкости | | Эластичность по отскоку | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | при –35 $^0$С | при –45 $^0$С | при 10 $^0$С | При 100 $^0$С |
| 10 | 19,8 | 245 | 93 | 80 | 0,65 | 0,5 | 52 | 63 |
| 15 | 23,6 | 370 | 93 | 74 | 0,65 | 0,43 | 46 | 56 |
| 25 | 28,2 | 425 | 94 | 72 | 0,55 | 0,42 | 44 | 55 |
| 40 | 31,2 | 420 | 90 | 72 | 0,15 | 0,04 | 33 | 52 |

Таблица 1.2 – Стойкость вулканизатов метилвиниловых каучуков в различных средах

| Условия испытания | Степень набухания, % | Условная прочность при растяжении, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % | Остаточное удлинение, % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Каучук СКМВП-15 | | | | |
| До набухания | - | 24,1 | 327 | 12 |
| После набухания 24 ч. при 200 $^0$С | | | | |
| Автол 18 | 59 | 6,2 | 70 | 0 |
| Дибутилсебацинат | 76 | 2,6 | 60 | 0 |
| Масло АМГ-10 | 70 | 3,0 | 80 | 0 |
| Каучук СКН-18-МВП-15 | | | | |
| До набухания | - | 29 | 315 | 14 |
| После набухания 24 ч. при 200 $^0$С | | | | |
| Автол 18 | 15 | 34,7 | 250 | 4 |
| Дибутилсебацинат | 65 | 3,9 | 70 | 0 |
| Масло АМГ-10 | 16 | 17,8 | 100 | 4 |

Примечание. Состав смесей (масс. ч.): каучук – 100; стеариновая кислота – 1,5; оксид цинка – 5,0; тиазол 2МБТ – 1,5; сера – 2,0; хлоранил – 5,0; техуглерод П-234 – 50. Вулканизация 20 мин. при 138 $^0$С.

Применение каучуков. Резины из сополимеров бутадиена с 2-метилвинилпиридином и тройного сополимера типа СКС-25-МВП-5 применяют для изготовления протектора шин, который по износостойкости превосходит протектор из резин на основе бутадиен-стирольного каучука.

Благодаря стойкости к набуханию в смазках, сложных эфирах и др. при повышенных температурах, СКМВП используются для изготовления уплотнительных деталей (прокладок, колец и др.).

Винилпиридиновые каучуки (в том числе и жидкие) применяются в сочетании с фенол-формальдегидными и эпоксидными смолами для изготовления различных адгезивных композиций.

По эффективности при пропитке шинного корда метилвинилпиридиновые латексы превосходят все известные промышленные латексы.

Возможность сравнительно легкой модификации свойств винилпиридиновых каучуков вследствие наличия в них пиридиновых групп, обладающих высокой реакционной способностью, позволяет расширить области применения этих каучуков.

Твердые и жидкие винилпиридиновые каучуки применяют также для приготовления клеев. Винилпиридиновые латексы – основа пропиточных составов для шинного корда и технических тканей, повышающих прочность их связи с резиной.

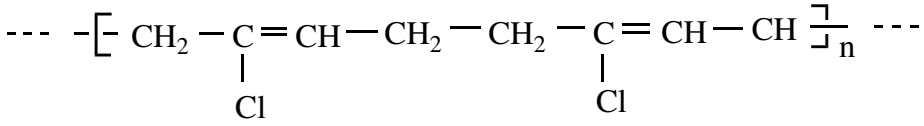
## Библиографический список

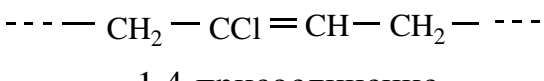

1. Большой справочник резинщика. Ч1. Каучуки и ингредиенты/Под ред. С. В. Резниченко, Б 79 Ю. Л. Морозова.- М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012.-744с.; ил.
2. Корнев Е.А. Технология эластомерных материалов / Е.А. Корнев, А.М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Эксим, 2009. - 504с.
3. Туторский И.А. Химическая модификация эластомеров / И.А. Туторский, Е.Э. Потапов, А.Н. Шварц. – М.: Химия, 1993. – 340 с.
4. Каблов В. Ф.Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография / В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко, Н.А. Кейбал; под ред. В.Ф. Каблова; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - 237 с.
5. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.
6. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций : монография / И. А. Новаков [и др] / Под ред. И. А. Новакова. – Москва : ИКЦ «Академкнига», 2006. – 332 с.
7. Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.etbcat.com/technology.

## 2. Хлоропреновые каучуки

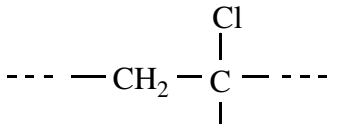
Хлоропреновые каучуки (ХК) представляют собой полимеры хлоропрена $CH_2=CCl-CH=CH_2$ (2-хлорбутадиен-1,3). Получают ХК водной эмульсионной полимеризацией хлоропрена в присутствии эмульгаторов, активаторов, регуляторов полимеризации.

Молекулы полихлоропрена состоят из звеньев 1,4-; 1,2- и 3,4. Структура молекулы молихлоропрена:

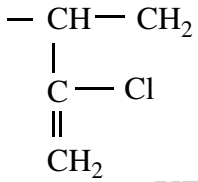




1,4-присоединение



1,2-присоединение



3,4-присоединение

Макромолекула ХПК обычно содержит 85 – 92 % транс – 1,4 звеньев, 7 – 13 % цис – 1,4 звеньев, 1,5 % 1,2- и 3,4- звеньев. Содержание хлора в ХПК – 36 – 37 % (масс.).

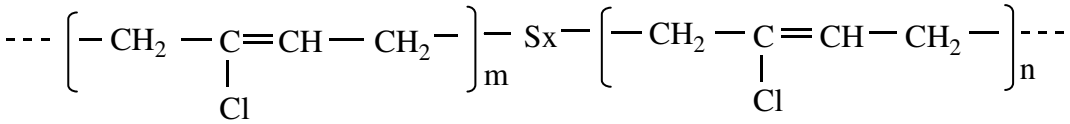
Подвижный аллильный хлор в звеньях 1,2- может легко отщепляться, что приводит к самопроизвольному структурированию каучука при нагревании и хранении.

Выпускаемые промышленностью хлоропреновые каучуки делятся на две большие группы в зависимости от типа применяемого при полимеризации регулятора:

1) каучуки с применением в качестве регулятора элементарной серы и тиурама;

2) каучуки, регулированные меркаптанами.

Каучуки, выпускаемые с применением в качестве регулятора элементарной серы, имеют следующую структуру:



где x = 2-6.

Один атом серы приходится в среднем на 100 хлоропреновых звеньев.

Каучуки второй группы (меркаптеновые) не содержат серы в молекулярной цепи. Полихлоропрены этой группы имеют более регулярную структуру и соответственно большую склонность к кристаллизации.

Вырабатываются также сополимеры хлоропрена с другими мономерами – со стиролом, нитрилом акриловой кислоты. Обычно применяют 10-20 % второго мономера. Такие сополимеры, вследствие нарушения регулярности структуры, имеют пониженную склонность к кристаллизации.

Хлоропреновые каучуки обладают хорошими физико-механическими показателями, не уступающими по уровню этих свойств натуральному каучуку.

Вулканизаты на основе ХК превосходят вулканизаты из НК по многим специфическим свойствам: стойкости к действию масел и растворителей, озоностойкости, тепло- и огнестойкости.

Исходя из комплекса свойств, присущих хлоропреновым каучукам, их можно отнести как к каучукам общего назначения, так и специального назначения. Так, например, некоторые композиции на основе ХК, обладая одинаковой маслостойкостью с композициями на основе БНК, превосходят их по озоностойкости, усталостной выносливости и др.

Ассортимент ХК отличается большим разнообразием. В промышленном масштабе выпускаются ХК с различными регуляторами полимеризации:

1. Регулированные серой и тиурамом (каучуки типа Неопрен GN, GNA, GA).
2. Регулированные меркаптанами (типа Неопрен W, WRT).
3. Регулированные серой, тиурамом и меркаптанами (типа Неопрен GT).
4. Полученные без регулятора (типа Неопрен S).

Каучуки этих типов различаются, в рамках одного типа, показателями вязкости по Муни, кристаллизуемости, по скорости вулканизации и другим показателям.

Фирма Дюпон (США), крупнейший производитель ХК, выпускает их под торговым названием "Неопрен". К каучукам общего назначения относятся неопрены типов GN, W, WRT, к каучукам специального назначения – неопрены типов FR, Q и др.

Новыми хлорсодержащими каучуками являются «Эльмопрены». Эльмопрены получают путем глубокой модификации полибутадиена (Эльмопрен Б), полиизопрена (Эльмопрен Н) и бутилкаучука (Эльмбутил). Эльмопрен Б имеет уникальное сочетание упруго-просностных и специальных свойств, включая масло-бензо-озоностойкость. Эльмопрен Н и Эльмобутил расширяют гамму каучуков применяемых для адгезивов.

**Неопрен типа GN.** Этот каучук получают эмульсионной полимеризацией хлоропрена. Он является основным типом неопрена, на котором базируются другие неопреновые каучуки, регулированные серой. Неопрен GN – первый из каучуков серного регулирования, который был принят для производства в промышленном масштабе. Каучук имеет светло-желтый цвет, плотность 1,23 кг/м$^3$.

Неопрен GN, как и НК, характеризуется довольно высокой способностью к кристаллизации. Склонность к кристаллизации может быть снижена путем введения в состав композиций пластификаторов (особенно полимерных). Однако, в тех случаях, когда требуется еще меньшая кристаллизуемость, рекомендуется применение неопрена GRT или WRT.

Неопрен GRT характеризуется, по сравнению с неопреном GN, большей стабильностью в отношении кристаллизации как в невулканизованном, так и в вулканизованном состоянии.

**Неопрен W.** Этот каучук не регулированный серой. Подобно неопрену GN, получают эмульсионной полимеризацией хлоропрена. Однако неопрен W обладает более однородной молекулярной структурой и не содержит тиурамдисульфида или других соединений, способных при разложении выделять свободную серу (или ускорители вулканизации). Благодаря этим качествам, неопрен W характеризуется высокой стабильностью при хранении и лучшими рабочими свойствами по сравнению с другими хлоропреновыми каучуками общего назначения. Кроме того, вулканизаты неопрена W обладают значительно лучшей устойчивостью к термоокислительному старению и более низким показателем остаточной деформации сжатия.

**Неопрен WRT.** Неопрен WRT представляет собой стойкий к кристаллизации аналог неопрена W. По устойчивости к кристаллизации он сравним с неопреном GRT. Однако, он сохраняет более высокую стабильность при хранении и имеет превосходные свойства вулканизатов (аналогичные неопрену W). Такое сочетание свойств обуславливает возможность применения неопрена WRT во всех областях, где требуется наличие свойств неопрена W при замедленной кристаллизации.

Различие свойств неопренов группы G и W. У этих групп ХК много общего, но есть и существенные различия, проявляющиеся, в частности, в процессе вулканизации. Например, при помощи комбинации оксида магния и оксида цинка в отсутствие органического ускорителя можно вулканизовать каучуки обеих групп неопренов, но для неопренов группы W такая вулканизация протекает слишком медленно и непригодна для практического применения, в то время как у неопренов группы G эффект вулканизации протекает значительно быстрее, в течение приемлемого времени. В тех случаях, когда от изделия требуется максимальная степень вулканизации или необходима, исходя из условий производства, высокая скорость вулканизации, в композицию вводят органические ускорители. Кроме того, в присутствии органических ускорителей можно получить такое сочетание физико-механических свойств, которое невозможно получить при вулканизации только оксидами магния и цинка.

**ХК типа неопренов S и Q** – сополимеры хлоропрена и акрилонитрила, – особенно маслостойкие каучуки. Они легко обрабатываются на обычном оборудовании.

**ХК типа неопренов АС и АД** применяются в качестве адгезивовных материалов, для приготовления клеевых композиций. Полимеры регулированы тиурамом.

В таблице 2.1 - 2.3 приведен перечень каучуков, выпускаемых фирмой Дюпон, и их аналогов, выпускаемых другими фирмами.

Таблица 2.1 – Торговые марки хлоропреновых каучуков

| Характеристика полимера | Основной тип | А Н А Л О Г И | | | | | Вязкость по Муни, 100 $^0$C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Neoprene (Du Pont Showa) | "Baypren" (Bayer) | "Butaclor" (Distugil) | "Denka" (Denki-Kadaki) | Neoprene (Petratex) | "Skyprene" (Toxo Soda) | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| | GN | 710 | SC-20 | PM-40NS | S-1,1 и 1,3 | R-22 | 35-55 |
| Антиоксидант темнеющий | GNA | - | SC-21 | PM-40 | S-2,1 и 2,4 | - | 35-55 |
| | GS | - | SC-22 | - | S-5,1 и 5,4 | - | |
| Низкая кристаллизуемость + неокрашивающий антиоксидант | GRT | 610 | SC-10 | RS-40 | | R-10 | 35-55 |
| | TW | 215$^d$ | 3210 | MT-40 | E-2 | - | 45-55 |
| | TW-100 | 235$^d$ | - | - | - | - | 90-110 |
| | W/WH V-100 | 220 | - | - | M-2.4 | - | 70-80 |
| | WHV-100 | - | MH-31 | M-100 | M-2.7 | Y-31 | 100 |
| | MHV | 230 | MH-30 | M-120 | M-2 | Y-30 | 110-120 |
| Низкая кристаллизуемость | W/WRT | - | MS-15 | - | XC-142 | - | 40-50 |
| | WRT | 110 | MS-10 | S-40V | M-3.2 | B-10 | 40-50 |
| | WK | 124$^d$ | - | ES-70 | - | - | 70-80 |

d – поперечносшитый

Таблица 2.2 – Торговые марки хлоропреновых каучуков меркаптанового регулирования

| Характеристика полимера | Основной тип | А Н А Л О Г И | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Neoprene (Du Pont Showa) | "Baypren" (Bayer) | "Butaclor" (Distugil) | "Denka" (Denki-Kadaki) | Neoprene (Petratex) | "Skyprene" (Toxo Soda) | Вязкость по Муни 100 $^0$C |
| | W | 210 | MC-30 | M-40 | M-1 | B-30 | 40-50 |
| | WM | 211 | MC-31 | M-30 | M-1.1 | B-31 | 35-40 |
| Оч. хорошая перерабатываемость | WM-1/WB | - | - | EM-30 | - | - | 35-40 |
| | WB | 214$^d$ | ME-20 | EM-40 | M-6.2 | Y-208 | 50-60 |

Таблица 2.3 – Хлоропреновые каучуки для адгезивов (клеев)

| Неопрен (Du Pont)[d] | Байпрен (Bayer) | Бутахлор (Distugil) | Денка (Denka-Kadaku) | Скайпрен (Toyo Soda) |
|---|---|---|---|---|
| АС (мягкий) | С-321 | МА-41Н | ТА-88 | G-41H |
| АС (мягкий) | С-331 | МА-41К | ТА-95 | G-41K |
| АС (жесткий) | - | - | - | - |
| АД-10 | С-320 | МА-405 | А-90 | - |
| АД-20 | С-330 | МА-407 | А-100 | G-40S |
| АД-30 | | | | G-40T |
| АД-40 | - | - | А-120 | - |

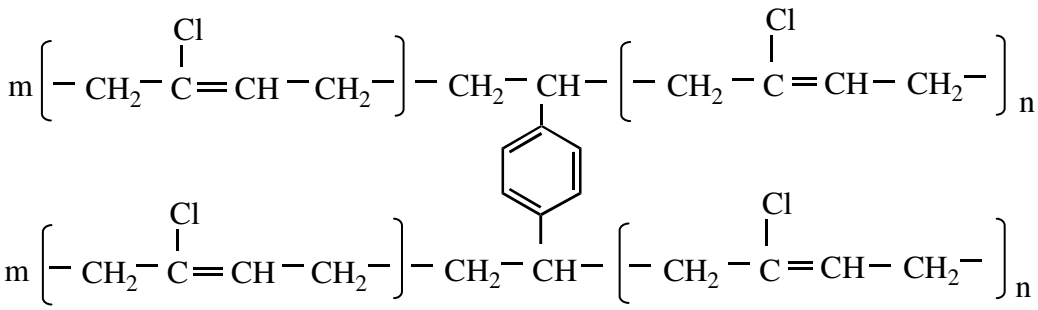
**Поперечносшитые хлоропреновые каучуки.** Поперечносшитые хлоропреновые каучуки (не только хлоропреновые) используются в современной технологии резины в качестве добавок для модификации технологических свойств резиновых смесей.

Поперечносшитые эластомеры синтезируют, в основном, методом эмульсионной полимеризации, преимуществом которого является возможность получения каучуков в изолированных микрообъемах. При этом используются как химические, так и физические способы структурирования.

Химический способ заключается в сополимеризации исходных мономеров с небольшим количеством сшивающего агента или в структурировании серийного латекса обычными вулканизующими агентами.

Физический способ структурирования – облучение латексов γ-лучами или быстрыми электронами. Примером одновременного использования указанных методов является способ получения поперечносшитого хлоропренового каучука, при котором сначала осуществляют сополимеризацию хлоропрена с 1-10 % структурирующего агента, содержащего этиленовые двойные связи, а затем облучают слой латекса толщиной 1-30 мм γ-лучами или быстрыми электронами в атмосфере азота или воздуха при 20 $^0$C.

Схематически химическую структуру поперечносшитого каучука, полученного сополимеризацией хлоропрена с дивинилбензолом, можно представить следующим образом:



Основной отличительной чертой процесса получения эмульсионных поперечносшитых каучуков является контролируемое структурирование макромолекул в объеме латексных частиц.

В таблице 2.4 приведены основные марки поперечносшитых хлоропреновых каучуков, используемых в резиновой промышленности.

Таблица 2.4 – Поперечносшитые хлоропреновые каучуки, применяемые в резиновой промышленности

| Торговая марка | Фирма-изготовитель |
|---|---|
| Неопрен WB | "Дюпон" |
| Неопрен MG | "Петро_Текс кемикл" |
| Байпрен 115 | |
| Байпрен 214 | |
| Байпрен 215 | "Bayer" |
| Байпрен 235 | |
| Денка ЕМ-40 | "Денка Кагаку Когё" |
| Скайпрен У-20В | "Дистюжиль" |
| Бутахлор МЕ-20 | |
| Наирит ВС | Наирит (Армения) |
| Наирит ПС | |
| Наирит КрПС | |
| Наирит ПНКПС | |
| Наирит НППС | |

Введение поперечносшитых каучуков в состав эластомерных композиций позволяет увеличить их когезионную прочность, снизить усадку профилей при шприцевании. Особый интерес представляет использование поперечносшитых каучуков при шприцевании резиновых смесей с низкой вязкостью для устранения технологических затруднений, возникающих при их переработке.

Применение поперечносшитых эластомеров в рецептуре мягких резиновых смесей существенно облегчает каландрование последних, так как увеличивает их эффективную вязкость и исключает, таким образом, процессы "холодного течения".

При котловой вулканизации резиновых изделий, содержащих поперечносшитые каучуки, значительно уменьшается их усадка и оседание, практически полностью ликвидируется изменение формы за счет прогиба и оседания, а также появление водяных пятен на её поверхности.

При непрерывной вулканизации в расплаве солей использование поперечносшитых эластомеров не только уменьшает усадку и прогиб изделий, но и стабилизирует их размеры.

Принцип построения рецептуры при использовании поперечносшитых каучуков в общем такой же, как при использовании серийных эластомеров.

При введении добавок поперечносшитого полихлоропрена наирита ВС в резиновую смесь на основе наирита КР-50 отмечено увеличение скорости вулканизации и повышение склонности к подвулканизации резиновой смеси. В случае пропорционального уменьшения количества вулканизующих агентов (ZnO и MgO) с введением наирита ВС уменьшается время начала подвулканизации и снижается скорость вулканизации. Следовательно, разрабатывая рецептуру резиновых смесей с применением поперечносшитых каучуков целесообразно корректировать состав вулканизующей группы. При этом рекомендуется уменьшать количество ускорителей, использовать менее эффективные вулканищующие системы и вводить вещества, снижающие склонность резиновых смесей к подвулканизации.

При небольшом содержании поперечносшитого каучука в резиновой смеси (до 30 масс. ч.) его агломераты систематически распределяются в объеме основной вулканизационной сетки и незначительно влияют на свойства вулканизатов. С увеличением количества поперечносшитого каучука в смеси между агломератами микрогеля возникают химические связи, что нарушает однородность общей вулканизационной сетки: в ней возникают внутренние напряжения и, как следствие, ухудшается ряд технических характеристик вулканизатов. Влияние добавок поперечносшитых каучуков на свойства вулканизатов показано в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Влияние поперечносшитых каучуков на физико-механические свойства вулканизатов

| Содержание поперечносшитого каучука | Усл. прочность при растяжении, МПа | Относит. удлинение при растяжении, % | Сопротивление раздиру, н/м | Твердость по Шор А | Эластичность по отскоку |
|---|---|---|---|---|---|
| Наирит Кр-50 + наирит ВС | | | | | |
| 0 | 28,4 | 940 | 3,6 | 40 | - |
| 10 | 26,1 | 882 | 2,6 | 38 | - |
| 30 | 19,2 | 770 | 1,9 | 40 | - |
| 50 | 15 | 674 | 1,5 | 38 | - |
| 70 | 8,9 | 542 | 1,2 | 40 | - |
| Наирит Кр-50 + КрВС | | | | | |
| 0 | 24,0 | 950 | 3,6 | 44 | 32 |
| 10 | 23,2 | 946 | 3,5 | 46 | 34 |
| 20 | 23,5 | 938 | 3,2 | 47 | 34 |
| 40 | 22,9 | 930 | 3,0 | 34 | 40 |
| 60 | 23,1 | 824 | 2,8 | 46 | 38 |
| 80 | 24,9 | 852 | 2,5 | 46 | 36 |
| 100 | 23,1 | 774 | 3,0 | 48 | 38 |

Как видно из таблицы, сопротивление разрыву и раздиру исследованных вулканизатов несколько ухудшается при содержании поперечносшитых каучуков в исходной резиновой смеси более чем 40 масс. ч.

Таким образом, в отличие от большинства некаучуковых добавок, используемых для улучшения технологических свойств резиновых смесей (мел, фактис и др.), поперечносшитые эластомеры позволяют получать вулканизаты в меньшей степени уступающие по комплексу технических и эксплуатационных свойств серийным вулканизатам.

В таблице 2.6 приведены области применения поперечносшитых каучуков.

Таблица 2.6 – Применение поперечносшитых каучуков для изготовления резинотехнических изделий

| Изделия | Основные этапы технологического процесса | Цель применения поперечносшитых каучуков |
|---|---|---|
| 1. Рукавные изделия | Шприцевание, каландрование, конфекция, вулканизация | 1. Повышение скорости шприцевания, уменьшение разбухания профиля в мундштуке, лучшая поверхность заготовок, больший диапазон температур шприцевания, снижение усадок шприц-изделий, повышение каркасности. |
| 2. Неформовые изделия | Шприцевание, каландрование, вулканизация в расплаве солей или СВЧ, котловая вулканизация | 1. Повышение точности соблюдения размеров профилей (в основном то же, что и в п. 1 (1));<br>2. Повышение скорости каландрования и улучшения качества поверхности каландрованных изделий, уменьшение усадки;<br>3. Уменьшение пористости изделий при вулканизации в расплаве солей и СВЧ. |
| 3. Формовые изделия | Получение заготовок, вулканизация | 1. Повышение точности соблюдения размеров вырубленных или шприцованных заготовок;<br>2. Снижение тенденции к образованию воздушных пузырей в формах сложной конструкции, улучшение вязкотекучих свойств резиновых смесей, снижение недопрессовки, других видов брака. |
| 4. Резиновые клеи | Изготовление, промазка (шпредингование) | 1. Повышение концентрации каучука;<br>2. Улучшение реологических свойств клеевых композиций. |

Как видно из таблицы 2.6, введение поперечносшитых каучуков способствует стабилизации технологического поведения резиновых смесей при различных видах переработки, интенсифицирует процесс получения полуфабрикатов, улучшая их внешний вид, размеры и качество.

Особый интерес представляет применение поперечносшитых эластомеров в композициях для пористых изделий. Образование пористой структуры в резине в значительной степени связано со способностью каучука растворять и удерживать в себе газы, образовавшиеся при разложении порообразователя. Причем уменьшение плотности упаковки вследствие разветвленности молекул полимера приводит к повышению газопроницаемости, диффузии и сорбции (растворимости) из-за ослабления межмолекулярного взаимодействия. Увеличение жесткости цепи и усиление межмолекулярного взаимодействия в резине обуславливает снижение проницаемости и сорбции газов в полимере.

Применение поперечносшитых каучуков в рецептуре резиновых смесей для изготовления изделий значительно улучшает их переработку и характеристики получаемых пористых вулканизатов.

Так, например, при введении в резиновую смесь, состоящую из хлоропренового каучука (80 масс. ч.) и 1,4-цис-изопренового (20 масс. ч.) каучуков, поперечносшитого бутахлора МЕ-20 (взамен 40 мас. ч. серийного полихлоропрена), значительно возрастает качество шприцованных заготовок, а также на 8- 12 % увеличивается скорость шприцевания, улучшаются технические характеристики пористых вулканизатов (таблица 2.7):

Таблица 2.7

Влияние поперечносшитого каучука бутахлор МЕ-40
на свойства пористой резины

| Показатели | Состав каучуковой части резины | |
|---|---|---|
| | Серийный ХК 8 – 80 масс. ч. СКИ – 20 масс. ч. | Серийный ХК – 40 масс. ч.; Бутахлор МЕ-20 – 40 масс. ч.; СКИ-3 – 20 масс. ч. |
| Коэффициент порообразования, % | 120-250 | 140-270 |
| Кажущаяся плотность, н/м$^3$ | 4,7-7,0 | 4,5-6,5 |
| Жестокость при нагрузке 25н, % | 36-50 | 35-45,8 |
| Остаточная деформация сжатия, % | | |
| при 22 0С | 10-20 | 8-18 |
| при 70 0С | 20-45 | 16-42,5 |
| Структура пористой резины* (содержание пор, % об.): | | |
| замкнутых | 64,5-64,8 | 64,0-65,4 |
| сообщающихся | 0,2-0,5 | 0,25-0,4 |
| монолитных стенок | 35 | 34-36 |

* Структура пор определялась методом водопоглощения при вакуумировании.

**Хлоропреновые каучуки "Байпрен".** Одним из крупнейших мировых производителей хлоропреновых каучуков является фирма "Байер", выпускающая их под торговой маркой "Байпрен".

Каучуки байпрен подразделяются на типы согласно следующим критериям:

1. По склонности к кристаллизации.
2. Вязкости по Муни.
3. По степени предварительного сшивания (частично сшитые каучки).
4. По природе регулятора, применяемого при полимеризации.

Отсюда возникла и номенклатура каучуков "Байпрен". Первая цифра в обозначении марки ХК указывает на склонность к кристаллизации: 1 – от низкой до средней; 2 – средняя; 3 – высокая (относится только к каучукам, применяемым для изготовления клеев); для каучуков S-типа: 5 и 6 – низкая, 7 – средняя.

Вторая цифра характеризует вязкость полимера: 1 – низкая вязкость; 2 – средняя и 3 – высокая вязкость.

Третья цифра обозначает более тонкую градацию кристаллизуемости соответственно вязкости полимера: 0-4 обозначает, что каучуки меркаптановое регулирования, в то время как 5 и 6 – что каучуки ХД-регулирования. У типов каучуков, модифицированных серой, последними цифрами являются 0 или 1.

Часть каучуков "Байпрен" изготавливаются в Ньюстене (США фирма Miles). Они подразделяются на ХК общего назначения, сшитые ХК и ХК серного регулирования (серной модификации). Их номенклатура приведена ниже:

M – каучуки общего применения;

EM – поперечносшитые хлоропреновые каучуки;

S, SM – каучуки серного регулирования;

ES – каучуки серного регулирования, поперечносшитые.

Ассортимент каучуков байпрен приведен на рисунках 2.1 и 2.2.

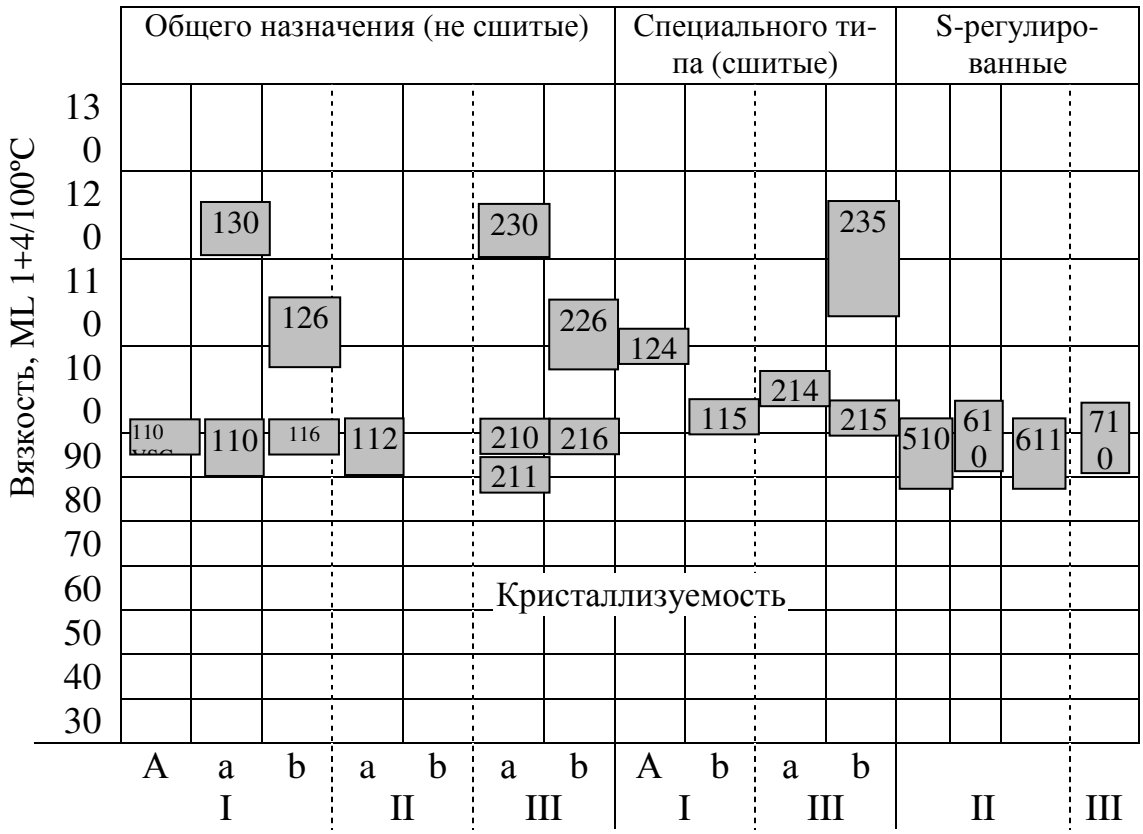



Рисунок 2.1 – Ассортимент каучуков Байпрен
I – очень низка; II – низкая; III – средняя; а – М-регулирования;
в – XD-регулирования

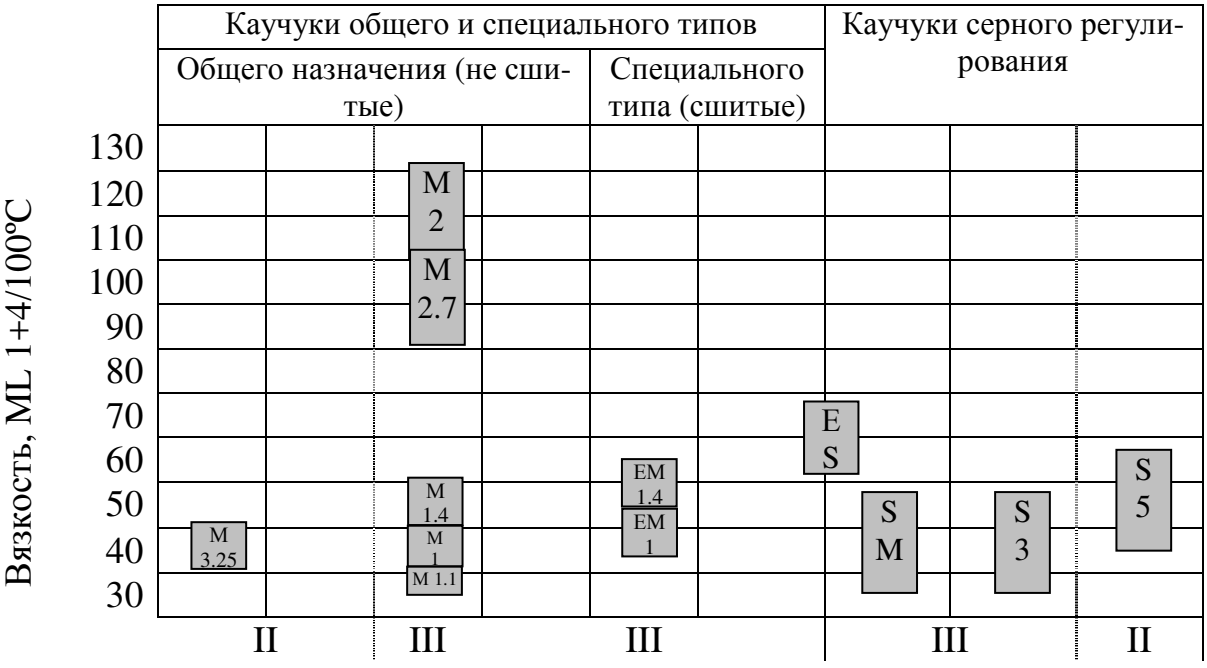



Рис. 2.2. Ассортимент каучуков Байпрен (фирма Miles)
Кристаллизуемость: II – низкая; III – средняя. М – Общего применения; ЕМ – поперечносшитый; S/SM – серного регулирования; ES – серного регулирования, поперечносшитые.

**Хлоропреновые каучуки "Denka Chloroprene" и "Skyprene"**. Крупными производителями хлоропреновых каучуков являются японские фирмы "Denki – Kadaku" и "Toy Soda". Краткая характеристика ХК, выпускаемых этими фирмами, приведена в таблицах 2.8-2.10 и рис. 2.3.

Таблица 2.8 – Типы и свойства каучуков Денка хлоропрен

| Тип | Кристаллизуемость | Вязкость по Муни | Применение |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| M-30 | средняя | 38±4 | Общего применения |
| M-40 | средняя | 48±5 | Общего применения: кабельные резины, ремни, рукава. |
| M-70 | средняя | 70±10 | Технические изделия |
| M-100 | средняя | 100±10 | Технические изделия |
| M-120 | средняя | 120±10 | Технические пластины, чехлы и др. |
| M-31 | средняя | 38±4 | Общего применения |
| M-41 | средняя | 48±5 | Общее применение: кабельная промышленность, ремни |
| S-40 | медленная | 48±5 | Технические изделия работоспособные при низких температурах |
| S-41 | медленная | 48±5 | То же, что и S-40 |
| S-40V | оч. медленная | 48±5 | То же, что и S-40 |
| EM-30 | средняя | 39±4 | Шприцованные изделия, губчатые изделия |
| EM-40 | средняя | 48±5 | Каландрованная пластина; шприцованные губчатые профили сложной конфигурации |
| MT-40 | средняя | 48±5 | Каландрованные листы, шприцованные изделия |
| ES-40 | оч. медленная | 43±4 | Каландрованные листы, шприцованные изделия, губка (особенно работающие при низких температурах) |
| ES-70 | оч. медленная | 75±5 | То же, что и ES-40 |
| MT-100 | средняя | 50±10* | Шприцованные изделия (высокая прочность) |
| PM-40 | средняя | 50±10* | Кабельные изделия, губка |
| PM-40NS | средняя | 50±10* | То же, что и PM-40, неокаршивающий стабилизатор в каучук |
| PS-40 | медленная | 50±10 | То же, что и PM-40NS, применим для изделий, работающих при низких температурах |
| PT-60 | медленная | 70±5 | То же, что и PM-40NS, работоспособен при низких температурах |
| DCR-20 | средняя | 80±10 | Технические изделия, шприцованные изделия |
| DCR-30 | оч. медленная | 120±10 | Технические изделия |
| DCR-31 | оч. медленная | 80±10 | Технические изделия |

| | | | |
|---|---|---|---|
| DCR-34 | медленная | 65±7 | Технические изделия |
| DCR-36 | оч. медленная | 80±10 | Технические изделия |
| DCR-39 | оч. медленная | 65±7 | Технические изделия |
| DCR-40 | медленная | 50±10 | Технические изделия |
| DCR-42 | средняя | 45±10 | Технические изделия |
| DCR-50 | оч. медленная | 65±10 | Технические изделия |

Таблица 2.9 – Хлоропреновые каучуки для адгезивов

| Тип | Кристаллизуемость | Вязкость Муни |
|---|---|---|
| A-30 | Быстрая | 20±3 |
| A-70 | Быстрая | 40±3 |
| A-90 | Быстрая | 48±4 |
| A-91 | Быстрая | 48±4 |
| A-100 | Быстрая | 57±4 |
| A-120 | Быстрая | 67±5 |
| A-400 | Быстрая | экстремально высокая |
| TA-85 | Быстрая | 44±5 |
| TA-95 | Быстрая | 53±3 |
| TA-105 | Быстрая | 61±4 |
| M-130L | Быстрая | 1000-1500* |
| M-130H | средняя | 1510-2600* |

* - Вязкость (СПЗ) 10 % раствора в толуоле.

Таблица 2.10 – Основные свойства марок Скайпрена и их область применения

| Марки | Регулятор мол.массы | Вязкость по Муни $ML_{1+4}$ (100 $^0$C) | Кристаллизуемость | Основная область применения |
|---|---|---|---|---|
| B-5 | Меркаптаны | 45 ~ 53 | Весьма низкая | Защитные оболочки проводов и кабелей. Детали автомобилей и др. продукции машиностроения |
| B-10 | | 47 ~ 55 | | |
| B-30 | | 45 ~ 53 | Средняя | |
| B-31 | | 36 ~ 44 | | |
| E-20 | Меркаптанты | 43 ~ 53 | Весьма низкая | Изделия, получаемые экструзией (трубы, шланги, прутки и др.) и каландрованием |
| E-33 | | 43 ~ 53 | Средняя | |
| Y-20E | | 43 ~ 53 | | |
| Y-30* | | 111 ~ 135 | | Детали продукции машиностроения, работающие под большими нагрузками, клеи |
| Y-31 | | 90 ~ 110 | | |
| Y-30H | | 1,460 ~ 2,500*** спуаз | | |
| R-10 | Сера | 40 ~ 60 ☆ | Весьма низкая | Плоские и зубчатые приводные ремни, ва- |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| R-22 | | 38 ~ 60 ☆ | Средняя | лы, футеровка, спецодежда для водолазов |
| G-40S* | Меркаптаны | 81 ~ 95** | Высокая | Клеи, применяемые в автомобилестроении и др. отраслях машиностроения, в обувном производстве, для приклеивания декоративных и отделочных керамических и др. материалов в домостроении. |
| G-40S-1* | | 84 ~ 95** | | |
| G-40T* | | 96 ~ 113** | | |
| G-41H | | 75 ~ 90** | | |

* Для ускорения растворения крошки каучука сделаны более тонкими по сравнению с крошками других каучуков.

** $ML_{1+2,5}$ (100 $^0$C).

L – Большой ротор; 1+2,5 – Продолжительность подогрева в мин + продолжительность вращения ротора в мин.

*** Вязкость 10 %-ного толуольного раствора по вискозиметру Брукфилда при 23 $^0$C.

☆ Вязкость непосредственно после получения полимера.

**Физические и химические свойства хлоропреновых каучуков**

Высокое содержание в ХК звеньев 1,4-транс обуславливает способность ХК к кристаллизации. С повышением температуры полимеризации доля звеньев 1,4 транс уменьшается, вследствие чего снижается склонность каучуков к кристаллизации. Так, содержание кристаллической фазы, синтезированных при 0 $^0$C, 10 $^0$C, 40 $^0$C и 55 $^0$C, составляет при комнатной температуре соответственно 30, 25, 15 и 8 %. С понижением температуры хранения доля кристаллической фазы в ХК возрастает, достигая максимального значения при температуре около 10 $^0$C. Степень кристалличности ХК регулированных меркаптанами, как правило выше, чем у каучуков, регулированных серой и тиурамом.

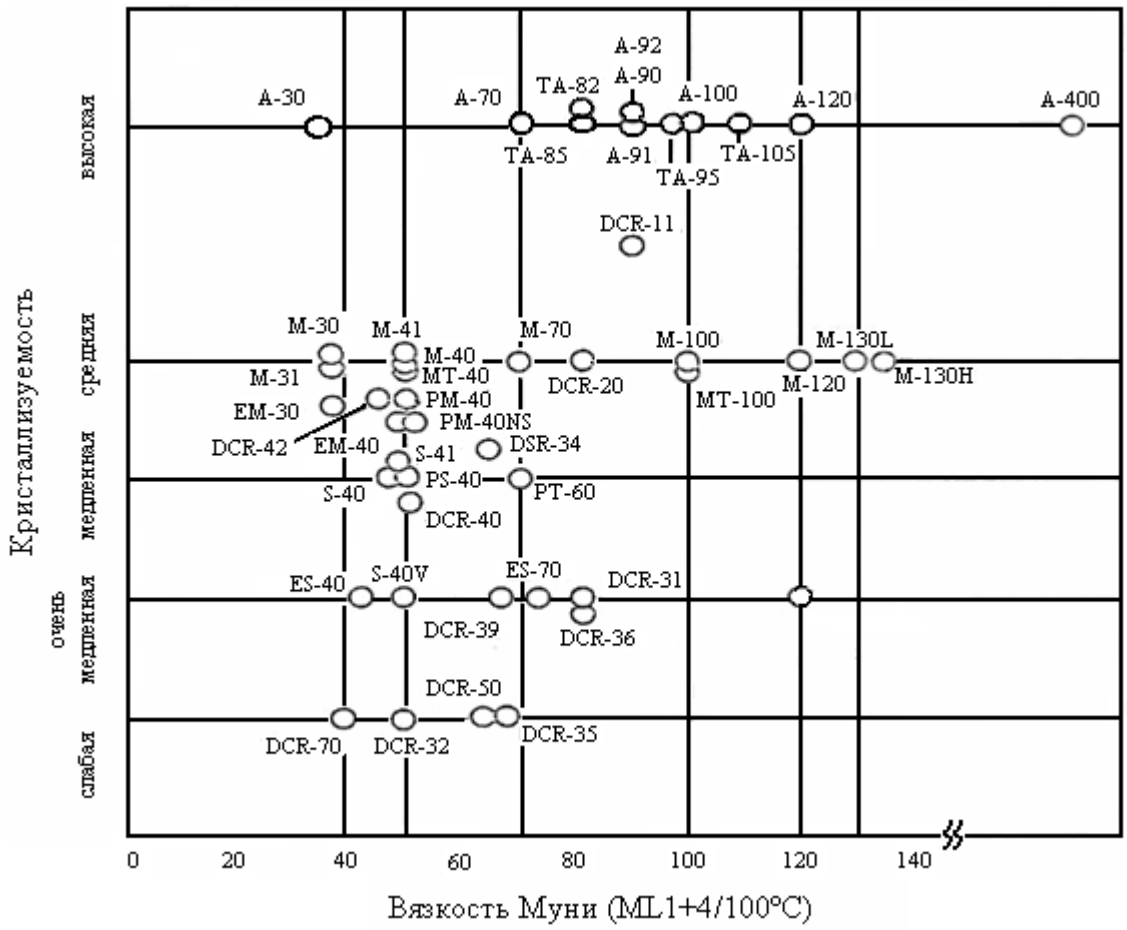



Рис. 2.3 Вязкость и кристаллизуемость каучуков хлоропрен Дэнка

ХК растворяются в ароматических и хлорированных углеводородах, в некоторых эфирах и кетонах.

В молекуле полихлоропрена содержится хлор (теоретически 37,6 %), поэтому плотность его больше плотности других каучуков.

В таблице 2.11 приведены некоторые физико-химические свойства ХК.

Таблица 2.11 – Физико-химические свойства ХК

| Показатели | Свойства |
|---|---|
| Плотность, кг/м$^3$ | 1,23 |
| Температура стеклования | - 40 |
| Удельная молярная когезия, кДж/моль | 20,20-26,60 |
| Температурный коэффициент объемного расширения, $^0C^{-1}\cdot10^{-5}$ | $60\cdot10^{-}$ |
| Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К) | 2,18 |
| Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см | $4{,}4\cdot10^{10}$-$6\cdot10^{12}$ |
| Диэлектрическая проинцаемость потерь (1 кгц) | 6,70-7,14 |

| | |
|---|---|
| Тангенс угла диэлектрических потерь (1 кгц) | 0,0137-0,2030 |
| Газопроницаемость (60 $^0$C) м$^2$/(сек·н/м$^2$) | |
| $O_2$ | $30{,}6\cdot10^{-18}$ |
| $N_2$ | $12{,}2\cdot10^{-18}$ |
| $CO_2$ | $256\cdot10^{-18}$ |
| $H_2$ | $133\cdot10^{-18}$ |
| He | $214\cdot10^{-18}$ |

ХК по своей структуре напоминает НК. Отличие состоим в том, что метильная группа в ХК заменена на полярную, электроотрицательную группу, что снимает присущее НК ограничение по озоностойкости и маслостойкости. В отличие от НК ХК состоит на 85 % из звеньев 1,4 транс. Тенденция к кристаллизации у него должна быть ниже, чем у НК, так как молекулярная структура менее гомогенна. Но с другой стороны, полимерные цепочки ХК значительно сильнее поляризованы, чем углеводородные группы полиизопрена. Поэтому кристаллизация должна протекать легче, тем более, что ей способствуют слабые диполь-дипольные вандервальсовы взаимодействия. О влиянии полярности на кристаллизацию говорит тот факт, что оптимальная температура кристаллизации для особоупорядоченных НК лежит на 14 $^0$ ниже, чем у ХК. Полярность молекул ХК приводит к нежелательному повышению температуры стеклования.

Независимо от вида полимерного варианта ХК наиболее быстрая кристаллизация наблюдается при – 10 $^0$C.

Теоретические вопросы процессов кристаллизации эластомеров, в том числе и ХК, рассмотрены в монографии и работах и др.

Известно, например, что увеличение степени кристалличности с 0 до 5 % приводит к возрастанию вязкости каучука в сотни раз. Возникновение кристаллической фазы поэтому затрудняет, а иногда делает невозможной его дальнейшую переработку. Поэтому ХК, длительное время хранившееся на складах, подвергают декристаллизации (так называемой "распарке"), заключающейся в прогреве каучука при температуре плавления кристаллической фазы, обычно при 70 $^0$C в течение 4-7 часов.

Химические свойства ХК обусловлены присутствием в их макромолекулах двойных связей и атомов хлора. Активность в химических превращениях проявляют главным образом атомы хлора в звеньях 1,2. Двойная связь в основной цепи, экранированная атомом хлора, менее реакционна, чем в НК и бутадиеновых каучуках. В частности, для ХК характерны такие полимераналогичные превращения, как изомеризация. ХК значительно медленнее, чем другие диеновые каучуки взаимодействуют с кислородом и озоном.

При нагревании выше 70$^0$C от макромолекулы ХК отщепляется HCl, причем тем интенсивнее, чем выше содержание в макромолекулах звеньев

1,2. Процесс сопровождается образованием новых двойных связей и сшиванием.

## 2.1 Переработка хлоропреновых каучуков

Хлоропреновые каучуки перерабатываются на обычном оборудовании резинового производства. Каучуки, регулированные серой и тиурамом, обычно пластицируются на вальцах (7-10 мин.; 30-40 $^0$C) или в резиносмесителе, или при повышенных температурах в присутствии химических пластификаторов. В последнем случае пластикацию можно совмещать с процессом смешения.

В зависимости от назначения эластомерной композиции и условий переработки следует целенаправленно осуществлять выбор типа ХК при разработке рецептуры резиновых смесей. Фирма Байер дает следующие общие рекомендации по выбору типов ХК, выпускаемых ею (таблица 2.12).

Таблица 2.12 – Общие рекомендации по выбору типов ХК

| Свойство / требование | Рекомендуемые типы каучуков Байпрен и их аналогов |
|---|---|
| Хорошая надежность при переработке, устойчивость к подвулканизации. | Байпрен 115, 124, 211, 214, 215, 235 |
| Низкая вязкость | 110 VSC, 110, 112, 116, 210, 211, 216, 510, 610, 611, 710 |
| Хорошая пластицируемость | Типы каучуков, модифицированных серой |
| Высокая наполняемость (наполнителями, пластификаторами) | 115, 124, 214, 215, 230, 235 |
| Хорошая конфекционная клейкость | 110 VSC, 110, 112, 126, 510, 610, 611, 710 |
| Хорошая шприцуемость:<br>а) Жесткие смеси<br>б) Мягкие смеси | <br>110 VSC, 112, 116, 210, 211, 216,<br>115, 126, 130, 215, 226, 230, 235 |
| Высокие показатели прочности и сопротивлению раздиру вулканизатов | 116, 126, 226; типы каучуков, модифицированных серой |
| Высокая эластичность при низких температурах (морозостойкость) | 115 VSC, 110, 112, 115, 116, 126, 130, 610, 611 |
| Высокая эластичность по отскоку | 115, 215, 235; типы каучуков, модифицированные серой |
| Хорошие динамические свойства (усталостная выносливость, износостойкость) | 510, 610, 611, 710, но не типы поперечносшитых каучуков |
| Низкая остаточная деформация | 124, 126, 130, 214, 230, 235 |
| Наилучшая озоностойкость и атмосферостойкость | Все типы каучуков, кроме модифицированных серой |
| Маслостойкость и устойчивость к действию химических агентов | Все типы каучуков |
| Хорошие адгезионные свойства (к стали, текстилю) | Каучуки, модифицированные серой |

В состав рецептов на основе ХК всех типов вводятся оксиды цинка, магния и других металлов, которые выполняют несколько функций. Оксид магния – вулканизующее вещество, увеличивающее модуль вулканизатов. Кроме того, MgO служит для нейтрализации хлористого водорода, выделяющегося при вулканизации. В невулканизованных смесях MgO играет роль мягко действующего пептизатора, увеличивающего пластичность смеси.

Введение ZnO необходимо для обеспечения равномерного протекания процесса вулканизации. Также как MgO оксид цинка является акцептором HCl и придает вулканизатам высокое сопротивление термоокислительному старению.

Одновременно ZnO увеличивает скорость подвулканизации резиновых смесей, но ее ценность заключается в том, что в ее присутствии обеспечивается широкое плато вулканизации.

В обычных композициях применяются дозировки ZnO – 5 масс. ч. и MgO – 4 масс. ч. Применение 10 масс. ч. MgO ускоряет пластикацию каучука и несколько увеличивает стабильность резиновой смеси при хранении, однако при этом сильно возрастает модуль вулканизатов.

Важное значение имеет выбор марки MgO. На воздухе MgO поглощает содержащиеся в нем $H_2O$ и $CO_2$ с образованием гидроксида и карбоната магния, что приводит к снижению его активности. Таким образом, эффективность MgO как ингредиента композиций на основе ХК зависит как от степени его дисперсионости, так и активности.

Применение неподходящей марки оксида магния или применение частично изменившегося под влиянием $H_2O$ и $CO_2$ оксида магния является часто причиной подвулканизации смесей (скорчинга) при обработке или хранении, и на это следует всегда обращать внимание.

Обычными дозировками в ХК оксида цинка, как упоминалось, являются 5 масс. ч. Сравнительно большие количества оксида цинка (например, 10-15 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука) обычно рекомендуются для смесей, от которых требуется высокая теплостойкость. Однако, применение больших дозировок ZnO приводит к снижению пластических свойств резиновых смесей, что затрудняет их переработку, и понижает их устойчивость при хранении.

Для определения механических свойств ХК различные фирмы рекомендуют свои составы. Рассмотрим пример рецепта и режима изготовления резиновой смеси на основе каучука Наирит (масс. ч.):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Наирит | 100,0 | Вазелиновое масло | 3,0 |
| Оксид цинка | 5,0 | Канифоль | 5,0 |
| Оксид магния | 8,0 | Альтакс (Тиазол 2МБТS) | 1,0 |

Режим изготовления (мин.):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Каучук | 0 | Вазелиновое масло | 8 |
| Альтакс | 5 | Канифоль | 8 |
| Оксид магния | 8 | Оксид цинка | 15 |

Общее время смешения 18-20 мин.

Ненаполненные резины на основе этого каучука имеют условную прочность при растяжении 20-22 МПа. Следует отметить, что в составе данного рецепта каптакс выполняет роль пептизатора.

## 2.2 Выбор вулканизующих агентов, противостарителей, наполнителей и пластификаторов для ХК

В отличие от других диеновых каучуков вулканизация ХК осуществляется не серой, а оксидами металлов. Лучше всего для этих целей рекомендуется применять комбинацию оксидов цинка и магния. Оксиды металлов одновременно нейтрализуют образующийся в процессе вулканизации хлористый водород и взаимодействуют со связанным аллильным хлором полимера.

Выбор ускорителей вулканизации для ХК отличается от принципов выбора ускорителей вулканизации для обычных диеновых эластомеров. Прежде всего, следует отметить, что модифицированные серой ХК не требуют применения ускорителей вулканизации. Резиновые смеси на их основе обладают достаточно высокой устойчивостью к подвулканизации (преждевременной вулканизации). Однако, в случае необходимости повышения скорости вулканизации таких композиций в их состав может быть введен 2-меркаптоимидазолин (этилен-тиомочевина), известная под торговыми названиями NA-22, Rodamin-62, Vulcacit NPV и др.

Для каучуков меркаптанового и ХД-типов использование ускорителей вулканизации принципиально необходимо. В комбинации с оксидами металлов (ZnO + MgO) в композициях на основе этих каучуков эффективен также NA-22. Для снижения подвулканизации в состав таких вулканизующих систем в качестве замедлителя подвулканизации вводят альтакс или тиурам Д.

Введение в состав эластомерных композиций систем Тиурам – ДФГ, как ускорителей вулканизации, и серы позволяет уменьшить опасность к подвулканизации по сравнению с этилентиомочевиной, однако степень вулканизации в этом случае снижается. Она может быть увеличена путем введения в такую композицию небольших количеств 2-меркаптоимидазолина.

С точки зрения устойчивости к термоокислительному старению и накоплению остаточной деформации системы NA-22/гуанидины лучше, чем системы тиурамы/гуанидины.

Фирма Байер рекомендует для эластомерных композиций на основе ХК следующие ускорительные системы, придающие вулканизатам те или иные целевые свойства:

1. Для теплостойких резин с низким накоплением остаточной деформации:

| | |
|---|---|
| NA-22 | 0,5 – 1,5 |
| (Vulcacit NPV/C) | |
| Тиурам или альтакс (Vulcacit DM) | 0 – 1 |
| или Дитиодиморфолин | 0 – 0,5 |

2. Системы с хорошей устойчивостью к подвулканизации:

| | |
|---|---|
| Сера | 0,5 – 1,5 |
| Тиурам М (или тиурам Д) | 0,5 – 1,5 |
| ДФГ или ДОТГ | 0,5 – 1,5 |
| Дитиодиморфолин (ДТДМ) | 0 – 0,5 |

3. Система, придающая вулканизатам высокую устойчивость к раздиру:

| | |
|---|---|
| NA-22 или ДТДМ | 0,3 – 1,0 |
| Vulcacit MB | 0,3 – 0,7 |
| (Меркаптобезимидазолин; МБИ) | |

4. Системы для непрерывной вулканизации (токами СВЧ, в расплавах солей):

| | |
|---|---|
| Диметилдитиокарбамат цинка (Метилцимат, Vulcacit L) | 0,5 – 1,5 |
| Диэтилдитиокарбамат цинка | 1,5 – 2,5 |
| NA-22 | 1 – 1,5 |
| Дифенилтиомочевина | 1 – 1,5 |

5. Для вулканизации при температуре около 100 $^0$C:

| | |
|---|---|
| Сера | 0,3 |
| Дифенилтиомочевина | 3,0 |

6. Для резиновых изделий, контактирующих с пищевыми продуктами:

| | |
|---|---|
| Сера | 0,5 – 1,5 |
| Тиурам М или Тиурам Д | 0,5 – 1,5 |
| Диортотолилгуанидин | 0,5 – 1,5 |

**Противостарители.** Вулканизаты на основе хлоропреновых каучуков более устойчивы к термоокислительному и озонному старению, чем вулканизаты на основе НК, БСК и др. Тем не менее, в состав композиций из ХК следует вводить противостарители, т.к. незащищенные вулканизаты не отвечают, как правило, современным требованиям, предъявляемым к резиновым техническим изделиям.

В качестве противостарителей в композициях из ХК обычно применяются нафтам 2, диафен ФП, ацетонанил, 4010 NA. Фирма Bayer рекомендует для защиты вулканизатов на основе каучуков Байпрен применять противостарители – алкилированный дифениламин (Vulkanox DDA или OCD), а для светлых резин – алкилированные фенолы (Vulkanox DS). Для защиты резин от атмосферных факторов рекомендуется использовать продукты типа производных n-фенилендиамина, таких как Vulkanox 3100, Robac 44, NA-11, Диафен ФП и др.

**Наполнители.** У ненаполненных вулканизатов ХК или наполненных неактивными наполнителями показатели условной прочности при растяжении и сопротивлении раздиру выше, чем у вулканизатов на базе БСК и БНК, однако не достигают уровней показателей НК. При использовании в композициях активных и полуактивных марок технического углерода они достигают уровня НК. При этом особенно заметно возрастает сопротивление вулканизатов раздиру.

**Пластификаторы.** С целью удешевления и улучшения перерабатываемости в составе композиций на основе ХК применяются пластификаторы на базе нафтеновых минеральных масел. Однако, эти масла имеют относительно высокую летучесть при воздействии нагретого воздуха и, кроме того, при больших дозировках в композиции склонны "выпотевать" на поверхность вулканизатов. Более высокие дозировки возможны в случае применения в качестве пластификаторов ароматических минеральных масел.

Парафиновые минеральные масла плохо совместимы с ХК и применяются в небольших дозировках лишь для устранения прилипания резиновых смесей к валкам вальцов.

Для повышения эластичности вулканизатов при низких температурах в качестве пластификаторов ХК используются эфирные пластификаторы (дибутилфталат, диоктилфталат, дибутилсебацинат, дибутиладипинат и др.), которые снижают температуру стеклования полимера.

В таблице 2.13. приведены рекомендуемые дозировки пластификаторов в зависимости от их типа.

Полярность молекул ХК приводит к нежелательному повышению $T_C$. Если потребуется увеличить морозостойкость, снизить кристаллизуемость, то нужно рассматривать вопрос о рецептуре смеси на молекулярном уровне. Чтобы кристаллизация протекала при заданной температуре, необходимо выполнение двух условий – стабильность кристаллических образо-

ваний и подвижность молекулярных цепей. Если равновесие аморфно – кристаллическое состояние смещается в сторону кристаллизации (минимум энтропии), то количество кристаллических структур возрастает. Кристаллы растут тем быстрее, чем лучше могут укладываться последующие молекулы. Этот процесс является функцией подвижности молекул, и потому кристаллы вырастают быстрее при повышенных температурах.

Таблица 2.13 – Рекомендуемые дозировки пластификаторов различных типов

| Тип пластификатора | Рекомендуемая дозировка (масс. ч.) |
|---|---|
| Минеральное масло ароматического типа | 0 – 90 |
| Минеральное масло нафтенового типа | 0 – 30 |
| Минеральное масло парафинового типа | 0 – 10 |
| Эфирные пластификаторы | 0 – 30 |

Между оптимальными температурами образования кристаллов и ростом кристаллитов лежит температура наиболее быстрой кристаллизации.

Независимо от типа ХК наиболее быстрая кристаллизация наблюдается при –10 $^0$С. При хранении смесей на основе ХК при 15 $^0$С или ниже возможна кристаллизация. Процессы переработки, основанные на хорошей конфекционной клейкости, естественно затрудняются из-за повышения жесткости смеси. Это необходимо учитывать, особенно в холодное время года, поэтому смеси перед переработкой нагревают или поддерживают непрерывность процесса переработки. В этой связи важно, что закристаллизованные ХК после размораживания при комнатной температуре содержат еще примерно 12 % кристаллитов, и все кристаллы исчезают лишь при температуре 70 $^0$С.

Если необходимо свести к минимуму протекание кристаллизации, нужно, наряду с выбором типа ХК, использовать и другие возможности предотвращения ее развития, в частности введение в состав композиций пластификаторов (таблица 2.14)

Таблица 2.14 – Влияние пластификаторов на кристаллизуемость ХК

| Показатели / Температура | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | -30 | -20 | -10 | 0 | 10 | -30 | -20 | -10 | 0 |
| Скорость кристаллизации, ч | 0,01 | 0,80 | 0,90 | 0,50 | 0,07 | 0,003 | 0,007 | 0,01 | 0,007 |
| Время половины кристаллизации, ч | 50 | 20 | 10 | 50 | 100 | 350 | 200 | 100 | 250 |

Ниже температуры кристаллизации для полимера есть и еще одна граничная температура – температура стеклования ($T_C$). На молекулярном уровне – это точка, в которой сегменты цепей утрачивают способность к перемещению. Макроскопически это означает, что в интервале нескольких

градусов модуль вулканизатов изменяется более чем на 10 %. В отличие от медленно протекающей кристаллизации, эти изменения сейчас же исчезают при нагревании. Чтобы понизить $T_C$, необходимо повысить молекулярную подвижность, что также улучшает и условия кристаллизации.

В реальных системах $T_C$ и кристаллизацию необходимо рассматривать одновременно. Многие автомобильные спецификации предусматривают работоспособность в области –40 $^0$C и даже ниже. Оптимальная температура кристаллизации –10 $^0$C, а температура стеклования примерно –30 $^0$C. Закристаллизованность вулканизата мало влияет на температуру хрупкости. При испытании наступает преждевременное разрушение, поскольку области, оставшиеся аморфными, оказываются экстремально нагруженными. Для повышения работоспособности деталей необходимо так выбирать тип ХК и состав композиции, чтобы $T_C$ была как можно ниже и не происходило одновременно повышения твердости при –10 $^0$C. Хороший низкотемпературный мягчитель может понизить $T_C$ для ХК до –60 $^0$C, причем очень важно выбирать его тип и дозировку. Эти мягчители повышают подвижность цепей и влияют на быструю кристаллизацию при –10 $^0$C. Такими мягчителями для ХК являются сложные эфиры. В табл. 5.9 приведены параметры кристаллизации вулканизатов ХК, в составе которых на 100 масс. ч. полимера введено 58 масс. ч. техуглерода и 20 масс. ч. мягчителя (масла или сложного эфира). Оптимум низкотемпературных свойств достигается за счет применения мягчителя сложноэфирного типа, например, диоктилсебацината (ДОС) в резинах на основе устойчивых к кристаллизации полимеров, например, Neopren WRT.

## 2.3 Переработка и применение хлоропреновых каучуков

Переработка смесей на основе хлоропреновых каучуков осуществляется на обычном технологическом оборудовании резиновых производств. Однако при переработке таких композиций имеются некоторые особенности, которые необходимо принимать во внимание.

Большое значение имеет температура изготовления смесей – она должна быть низкой, насколько это возможно. При изготовлении маточных смесей (без ускорителей вулканизации) температура не должна превышать 130 $^0$C, т.к. хлоропреновый каучук при более высоких температурах имеет тенденцию к циклизации. Избегать воздействия высоких температур следует и при последующей переработке резиновых смесей. Дело в том, что каждое последующее тепловое воздействие приводит к постоянному снижению устойчивости смеси к преждевременной вулканизации, причем это явление носит аддитивный характер.

**Вальцевание.** Переработка ХК на вальцах осуществляется с невысокой фрикцией валков (от 1:1 до 1:1,2), что необходимо для возможно низкого теплообразования. Высокая фрикция устанавливается после до-

стижения смесью достаточно высокой температуры и клейкости смеси "посадки" ее на валок.

При изготовлении смесей на вальцах каучук вначале пропускают при узком зазоре между валками. Затем зазор увеличивают и пластицируют каучук до тех пор, пока он не образует "шкурку". После этого в каучук вводят оксид магния и противостарители, затем вводят часть активных наполнителей и стеариновую кислоту и хорошо перемешивают. Затем вводят оставшуюся часть активных наполнителей с добавками пластификаторов, относительно быстро вводят оставшиеся наполнители и пластификаторы и добиваются хорошего распределения их в смеси. В хорошо перемешанную смесь и при установлении более широкого зазора между валками в полученную смесь вводят оксид цинка и ускорители вулканизации. После многократного подреза смеси ее снимают с валков в виде полос или листов, толщиной не более 20 мм. Охлаждение смеси осуществляется в водяной ванне или душевой установке, где она одновременно обрабатывается антиадгезионным раствором для предотвращения склеивания листов или полос.

При использовании быстродействующих ускорителей в составе композиции ее изготовление производится в две стадии. Введение ускорителей вулканизации и оксида цинка производится во вторую стадию после полного охлаждения маточной смеси.

**Смешение в закрытом смесителе.** В настоящее время изготовление резиновых смесей чаще производится в закрытых смесителях (при 70 % заполнении смесительной камеры). В этом случае наполнители в ХК вводятся в начале смешения (для достижения достаточно высоких сдвиговых напряжений), и лишь затем вводятся пластификаторы и в завершающей стадии процесса – неактивные наполнители. Маточные смеси охлаждаются, и во вторую стадию вводятся ускорители вулканизации и оксид цинка. Вторая стадия процесса смешения проводится или на вальцах или в закрытом смесителе.

Смешение с техническим углеродом (1-я стадия) осуществляется в течение 4-8 мин., выгрузка смеси производится при температуре 90-110 $^0$С.

**Шприцевание и каландрование. Конфекция.** Шприцуемость и каландруемость композиций на основе ХК определяется как типом последнего, так и типом и количеством введенных в него наполнителей. При этом, как уже упоминалось в предыдущих разделах данной главы, следует иметь в виду ряд особенностей свойств ХК, влияющих на их перерабатываеость.

Прежде всего очень важно отметить, что вязкость ХК меркаптанового типа в значительной степени определяет вязкость композиции. Дело в том, что в процессе изготовления композиции и дальнейшей ее переработке каучук не деструктируется и следовательно его вязкость не изменяется. Модифицированные серой ХК относительно мало изменяют первоначаль-

ную вязкость при смешении, поскольку продолжительность этого процесса не велика. При соответствующем составе композиции (хорошо подобранный тип и количество наполнителя и пластификатора) резиновые смеси на базе ХК обладают отличной шприцуемостью и каландруемостью и хорошей конфекционной клейкостью. Наилучшей конфекционной клейкостью обладают смеси на основе типов ХК, имеющих низкую склонность к кристаллизации и, соответственно, большую пластицируемость.

При особо высоких требованиях, предъявляемых к смесям в отношении сохранения формы и размеров шприцованных профилей и каландрованных листов, следует использовать в составе композиций частично сшитые ХК. Впрочем, аналогичные результаты могут быть достигнуты и при использовании высоконаполненных, но достаточно мягких смесей.

**Вулканизация.** Для вулканизации ХК могут быть использованы практически все способы, применяемые в резиновой и кабельной промышленности.

Практически важным является то обстоятельство, что при соответствующем построении рецепта резиновых смесей на основе меркаптановых ХК они не чувствительны к перевулканизации. Это показано экспериментально путем сравнения механических свойств резин, вулканизация которых осуществлялась при 150 $^0$C и 190 $^0$C. В этом отношении резиновые смеси на основе ХК серного регулирования ведут себя менее надежно.

Вулканизация высоконаполненных техническим углеродом смесей протекает значительно быстрее, чем вулканизация смесей, наполненных светлыми наполнителями.

Для получения резин с оптимальным комплексом свойств рекомендуется проводить вулканизацию при температурах около 150 $^0$C. При необходимости, с целью сокращения продолжительности цикла, вулканизация может проводиться и при высоких температурах (190-200 $^0$C), устойчивость смесей к реверсии и в таких условиях достаточно высока.

Хорошая устойчивость к перевулканизации, хорошие реологические свойства смесей на основе ХК делают их особенно пригодными для непрерывной вулканизации в расплавах солей и токами СВЧ. При этом необходимо с целью снижения возможности образования в изделиях пор и пузырей, использовать шприцмашины с вакуумированием, а в состав резиновых смесей необходимо включать оксид кальция. При выполнении этих условий температура вулканизации может достигать 250 $^0$C.

Пригодность ХК для вулканизации токами СВЧ, обусловлена еще и тем, что этот каучук имеет полярный характер. В связи с этим, в отличие от смесей на основе неполярных каучуков (НК, БСК), при построении рецептуры смесей нет необходимости проводить специальные мероприятия для повышения их полярности.

При вулканизации токами СВЧ губчатых резин в качестве порообразователя особенно хорошо зарекомендовал себя азодикарбонамид (порофор ADC/R или К, Cellogen AZ, Genitron AC, ЧХЗ-21).

Новыми хлорсодержащими каучуками являются Эльмопрены. Эльмопрены получают путем глубокой модификации полибутадиена (Эльмопрен Б), полиизопрена (Эльмопрен И) и бутил каучука (Эльмбутил).

Эльмопрен Б имеет уникальное сочетание упруго-прочностных и специальных свойств, включая масло-бензо-озоностойкость.

Эльмопрен И и Эльмбутил расширяют гамму каучуков, применяемых для адгезивов.

Основными отраслями , потребляющими хлоропреновый каучук, являются резинотехническая, кабельная и строительная промышленности. Хлоропреновые каучуки применяются в производстве резинотехнических изделий (РТИ) – транспортерные ленты, напорные рукава, плоские и клиновые ремни, прокладки, прорезиненные ткани, автодетали и др. В электротехнической промышленности (где большое значение имеют его огнестойкость и стойкость к его атмосферным воздействиям) – для оболочек проводов и кабелей. Хлоропреновые каучуки широко используются в качестве основы различных адгезивов, герметиков, губчатых изделий и в строительстве.

Хлоропреновые каучуки находят применение для обкладки химической аппаратуры, подвергающейся действию кислот, щелочей, растворов солей и других агрессивных сред (например, реакторы гидрохлорирования). Высокая огнестойкость полихлоропренов позволяет использовать их для изготовления конвеерных лент для подземных горных работ.

Полихлоропрены в форме водной дисперсии – латексов используются для производства стелечного целлюлозозного материала, прорезиненных тканей пожарных рукавов, искусственных кож, адгезивов, красок и др.

## Библиографический список

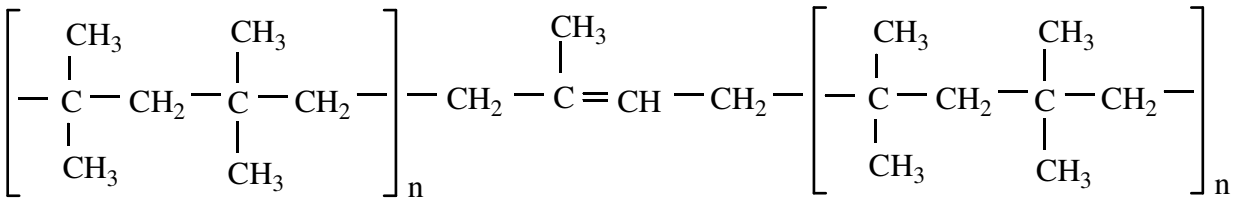

1. Корнев Е.А. Технология эластомерных материалов / Е.А. Корнев, А.М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Эксим, 2009. - 504с.
2. Большой справочник резинщика. Ч1. Каучуки и ингредиенты/Под ред. С. В. Резниченко, Б 79 Ю. Л. Морозова.- М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012.-744с.; ил.
3. Amsden C.S., Rodger E.R. // Instrum and Paper, Polym. Ind., Proc. 5th. EAC/MEKO Conf. – Antverpen – Oxford, 1984. – P. 225-233.
4. Бухина М.Ф. Кристаллизация каучуков и резин. – М.: Химия, 1973. – 238 с.
5. Вулканизация эластомеров. Под ред. Г. Аллигера и И. Сьетуна. Пер. с англ. – М.: Химия, 1967. – 427 с.

6. Уральский М.Л. Поперечносшитые каучуки / М.Л. Уральский, Р.А. Горелик, А.М. Буканов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – 64 с.
7. Дэрвиц Э.И. и др. // Производство шин, РТИ и АТИ, 1973, № 6. – С. 10-12.
8. Энциклопедия полимеров : в 3 т. / ред. кол. : В.А.Каргин [и др.]. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – т. 1-3.
9. Шеин В.С., Шутилин Ю.Ф., Гриб А.П. Основные процессы резинового производства. – Л.: Химия, 1988. – 160 с.
10. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. – М.: Химия, 1976. – 367 с.
11. Pabst J., Rohde E: XD-modiefid Polychloroprene grades for mining conveyor belts // Rubber World, june 1990, p. 39-43.
12. ИСО 2475-87 Каучук хлоропреновый (CR). Типы общего назначения. Методы оценки.
13. Корнев А.Е. Технология эластомерных материалов : учебник для ВУЗов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : НППА «Истек», 2009. – 504 с.
14. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и ре-зинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.
15. Каблов В.Ф. Междисциплинарное курсовое проектирование предприятий резиновой промышленности (по специальности 240502.65) : учеб. пособие / В.Ф. Каблов, В.А. Егоров, А.М. Чудин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – 65 с.
16. Разработка рецептуры нового модифицированного клея на базе полихлоропренового каучука/Никуличева Н. Г., Прохоров В. Т., Коваленко Е. И. (344006, г. Ростов-на-Дону, Пушкинская ул., 160)//Изв. вузов. Северо-Кавк. регион. Техн. н. -2004 Прил.. - 6.-с.106-108.-рус.
17. Каблов В. Ф.Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография / В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко, Н.А. Кейбал; под ред. В.Ф. Каблова; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - 237 с.
18. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Казан. Гос. Технол. Ун-т.-Казань: КГТУ,2010. -506с.
19. Чакрапани А. О заводе «Наирит». Армения – производитель хлоропреновых каучуков. 9 международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологи», тезисы докл. / ООО «НТЦ «НИИШП». – Москва, 2002. – С. 123.
20. Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.rezinoviy-compensator.ru/chloroprene-rubber-neoprene-naira-cr.html

21. Электронный ресурс. Режим доступа: http://www.ai08.org/index.php/term/6-tehnicheskiij-slovar-tom-vi,2187-hloroprenovyij-kauchuk.xhtml.

# 3. **Бутилкаучук**

Бутилкаучук (БК) является сополимером изобутилена с небольшим (не более 3 %) количеством изопрена. Изобутиленовые звенья в молекулах БК располагаются "голова к хвосту". Изопреновые звенья присоединяются в положении 1,4 и располагаются изолировано между блоками из изобутиленовых групп:



Полимеризацию смеси изобутилена и изопрена проводят в жидкой фазе в присутствии катализаторов (фтористый бор, хлористый алюминий и др.).

Химические свойства БК определяются его малой непредельностью (ненасыщенностью) и наличием четвертичного углерода в цепи полимера. Вследствие низкого содержания двойных связей БК значительно медленнее окисляется, чем бутадиен-стирольный каучук и особенно НК; он стоек к действию озона многих кислот и щелочей.

Ненасыщенность бутилкаучука выражается в мольных процентах, т.е. числом двойных связей на 100 мономерных звеньев. Она составляет для торговых марок БК от 0,5 до 3 %. Для сравнения: ненасыщенность НК составляет 100 %, БСК – 86 %, БНК – 70 % (у каучуков, содержащих 30 % акрилонитрила). По озоностойкости БК несколько уступает этилен-пропиленовым каучукам. С уменьшением ненасыщенности стойкость БК к действию озона возрастает. Торговые марки БК различаются по вязкости, непредельности и типу противостарителя.

В таблице 3.1 приведены характеристики БК, выпускаемых отечественной промышленностью. В обозначениях марок БК указаны его непредельность, вязкость по Муни и тип противостарителя, введенного в каучук. Например, марка БК-1040Т означает, что непредельность каучука составляет 1,0 % (мол.), вязкость по Муни 40, заправлены темнеющим противостарителем (Т). марка каучука БК 2054Н означает, что непредельность составляет 2,0 % (мол.), вязкость по Муни – 45, заправлен нетемнеющим противостарителем (Н).

Марки каучуков с индексом "Д" предназначены для кабельной промышленности. Они содержат по сравнению с обычными марками БК меньшее количество водорастворимых веществ.

Благодаря высокой теплостойкости к агрессивным средам, в т.ч., к перегретой воде и пару, БК используются в производстве диафрагм, при-

меняемых для вулканизации автомобильных шин. Диафрагмы подвергаются большим знакопеременным нагрузкам и деформациям в течение сотен циклов. «Ходимость» диафрагм связана также с условным напряжением при заданном удлинении и относительным удлинением при растяжении. Варьируя ММР каучука и его пласто-эластичные свойства, можно получить как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные резины. БК марки 1675Н производства ОАО «НКНХ» имеет достаточно узкое ММР и имеет высокие эксплуатационные качества, однако из-за высокого модуля этот БК не обеспечивает продолжительную «ходимость» диафрагм. Снижение модуля можно достичь разными приемами: расширением ММР каучука, введением низкомолекулярных добавок (например, низкомолекулярного полиизобутилена), изменением рецептуры и т.п.

Интересным применение бутилкаучука является его использование для гидроизоляции для прудов и водоемов. Наиболее длительный срок эксплуатации покрытия (мембраны) на основе бутилкаучук aFireStone 1,02 мм (до 50 лет), уникальная сопротивляемость к ультрафиолетовому излучению и низким температурам (до -50 С) что несомненно делает ее востребованной( http://www.voda-fon.ru/catalogue/93/).

Бутилкаучук – это синтетический аналог природного материала. При этом он значительно дешевле и обладает такими же техническими и эксплуатационными характеристиками. Не является токсичным, отвечает высоким экологическим стандартом. Купить дешево пленку для пруда бутилкаучук EPDM мембрану Firestone,

Таблица 3.1 – Марки бутилкаучуков, выпускаемых отечественной промышленностью

| Показатели | БК-0846 ТД | БК-1030 Т | БК-1675 Т | БК-20454 | БК-2055 ТД |
|---|---|---|---|---|---|
| Непредельность, % (мол.) | 0,8 ± 0,2 | 1,0 ± 0,2 | 1,6 ± 0,2 | 2,0 ± 0,2 | 2,0 ± 0,2 |
| Вязкость по Муни при 100 $^0$C | 45 ± 4 | 32 ± 5 | 75 ± 5 | 45 ± 4 | 55 ± 5 |
| Содержание, %: | | | | | |
| золы, не более | 0,35 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,35 |
| летучих при 105 $^0$C не более | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,1 |
| железа не более 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 |
| Меди не более 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 |
| Стеарата кальция | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| Противостарителя | 0,1 – 0,3 | 0,1 – 0,3 | 0,1 – 0,3 | 0,3 – 0,5 | 0,1 – 0,3 |

**Физические свойства.** Бутилкаучук аморфен в широком интервале температур. Процесс его кристаллизации протекает очень медленно, несмотря на относительно высокую регулярность молекулярных цепей. Основная особенность кристаллизации резин на основе БК заключается в

сильном влиянии на этот процесс механических напряжений, приводящих к тому, что при растяжении выше 400 % кристаллизация наблюдается при комнатной и более высокой температуре и сопровождается сильным выделением тепла.

БК легче растворяются в углеводородах жирного ряда, чем в ароматических и не растворим в спиртах, простых и сложных эфирах, кетонах, а также в растворителях, содержащих амино и нитрогруппы (анилин, нитробензол и др.).

В таблице 3.2 приведены некоторые характеристики физических свойств БК.

Таблица 3.2 – Физические свойства БК

| Свойства | Значение показателей |
|---|---|
| Плотность, кг/см$^3$ | 910 |
| Температура стеклования, $^0$C | От – 67 до – 70 |
| Показатель преломления $n_D^{25}$ | 1,5078 – 1,5081 |
| Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К) | 1,94 |
| Удельное объемное электрическое сопротивление при 25-75 $^0$C, Ом·м | $10^{-14}$ |
| Диэлектрическая проницаемость | 2,3 |
| Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 КГц – 1500 МГц | $4\cdot10^{-4}$ - $9\cdot10^{-4}$ |
| Параметр растворимости (МДж/м$^3$)$^{12}$ | 16,6 |

Бутилкаучук имеет высокие диэлектрические свойства, благодаря чему находит широкое применение в кабельной промышленности.

Особенностью БК является низкая газопроницаемость, обусловленная плотной упаковкой макромолекул полимера и малой подвижностью их молекулярных цепей. Коэффициент газопроницаемости $K_o$ выражается объемом газа при нормальных условиях, прошедшего в единицу времени через площадь мембраны толщиной в единицу длины при единичной разности давления газа. В таблице 3.3 представлены сравнительные данные газопроницаемости некоторых каучуков.

Таблица 3.3 – Газопроницаемость каучуков

| Каучук | Газопроницаемость $K_o\cdot10^{18}$, м$^2$/с Па | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $N_2$ | $O_2$ | $H_2$ | $CO_2$ |
| Изопреновый | 57 | 154 | 335 | 950 |
| Бутадиеновый | 37 | 115 | 261 | 970 |
| Бутадиенстирольный (СКС-30) | 38 | 103 | 244 | 1120 |
| Бутадиен-нитрильный (СКН-18) | 7 | 26 | 88 | 36 |
| Хлоропреновый | 7 | 24 | 79 | 148 |
| Бутилкаучук | 2,4 | 9,6 | 53 | 62 |

## 3.1 Построение рецептов композиций на основе БК и их переработка

**Выбор марки БК.** При выборе марки БК в процессе создания рецепта эластомерной композиции исходят из поиска компромисса между качеством, придаваемым каучуком композиции и скоростью вулканизации, которая необходима при изготовлении изделий. Как уже упоминалось, при изменении степени непредельности БК изменяются некоторые его важные свойства. Увеличение степени непредельности приводит к возрастанию скорости вулканизации, снижению озоностойкости, увеличению теплостойкости вулканизатов. Последнее свойство связано с плотностью вулканизационной сетки.

При выборе марки БК следует учитывать его вязкость, поскольку этот показатель определяет технологические свойства композиции. Типы БК с низкой вязкостью по Муни легче перерабатываются на технологическом оборудовании, чем каучуки с высокой вязкостью. Если в процессе изготовления изделия требуется сохранение формы невулканизованной заготовки (профиля, пластины и т.д.), то следует отдать предпочтения маркам БК с высокой вязкостью. Однако для этих целей могут использоваться каучуки и с низкой вязкостью. Требуемые свойства в этих случаях достигаются за счет высокого наполнения полимера наполнителями и пластификаторами при определенном их соотношении. Этот путь достижения необходимых технологических свойств имеет некоторые положительные моменты: наряду с улучшением технологических свойств одновременно улучшаются низкотемпературные свойства вулканизатов и снижается стоимость резиновых смесей, что является существенным фактором при создании любой эластомерной композиции.

Другим путем сохранения формы заготовки, т.е. снижения хладотекучести композиции (green strength) является использование в ее составе добавок частично сшитых бутилкаучуков. Этот путь решения проблемы представляется наиболее целесообразным. Фирмой Байер, например, выпускает такой тип каучука под фирменным знаком Polysar Butyl XL 10000. Частично сшитые БК являются терполимером изобутилена, изопрена и дивинилбензола. Бифункциональный дивинилбензол обеспечивает в процессе полимеризации частичную сшивку полимера. Этот каучук может вулканизоваться не только серой или донорами серы, но и пероксидами. Он придает композициям не только вышеупомянутые свойства, но и существенно улучшает эластические свойства по сравнению с обычными типами БК.

**Переработка бутилкаучука.** Переработка бутилкаучука описана в ряде источников, но особенно подробно в довольно давно вышедшей книге Пенна, не потрявшей своей актуальности и сейчас [4].

Изготовление резиновых смесей на основе БК и их переработка производится на обычном технологическом оборудовании, применяемом в ре-

зиновой промышленности. При механической обработке БК пластицируется очень незначительно.

Для улучшения технологических свойств резиновые смеси подвергаются высокотемпературной обработке, вследствие чего уменьшается хладотекучесть смеси и повышается их прочность, а также улучшаются физико-механические свойства вулканизатов: эластичность, износостойкость и удельное электрическое сопротивление.

Термообработка смесей проводится двумя путями:

1) маточные смеси, состоящие из БК и технического углерода, прогревают при температуре 160 $^0$C в течение 30 мин. с последующим вальцеванием в течение 5 мин.;
2) каучук смешивается с наполнителем в резиносмесителе при высокой температуре в течение 15-20 мин.; температура смешения изменяется в зависимости от типа наполнителя и колеблется обычно в интервале 175-230 $^0$C (для технического углерода марки К-354 - 230 $^0$C, а для марки П-324 - 190 $^0$C).

После такой обработки смесь охлаждают для предотвращения образования пор, а затем вводят остальные ингредиенты. Для повышения эффективности тепловой обработки в смесь вводят специальные структурирующие добавки – дибенз-n-хинондиоксим или N,4-динитрозо-N-метиланилин (эластопар). Последний значительно снижает внутреннее трение вулканизатов.

Бутилкаучук совершенно не совулканизуется с высоконепредельными каучуками, кроме полихлоропрена. Даже незначительные примеси этих каучуков приводят к резкому ухудшению физико-механических свойств вулканизатов. По этой причине приготовление смесей на базе БК необходимо проводить на отдельно выделенном оборудовании или тщательно очищать его после переработки на нем непредельных каучуков.

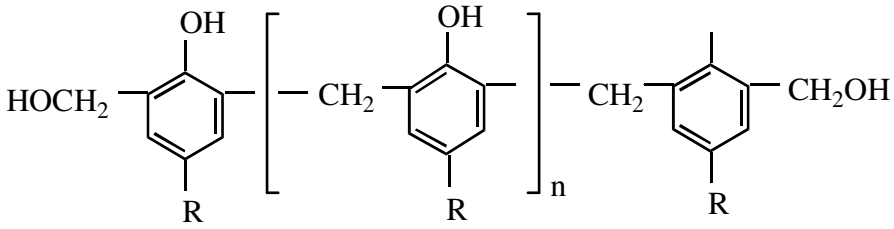
**Вулканизующие системы для БК.** Вследствие малой непредельности БК вулканизуется серой очень медленно. Величина непредельности каучука сильно влияет на этот процесс, а также на плотность сшивки вулканизатов. При повышении непредельности с 0,8 до 2 % скорость вулканизации возрастает почти в четыре раза.

В смесях на основе БК необходимо применять только высокоактивные ускорители вулканизации, например, комбинации тиурама Д и каптакса, и высокие температуры вулканизации (150-200 $^0$C). В некоторых случаях в ускорительную систему вводят дополнительные ускорители класса дитиокарбаматов. С такими серно-ускорительными системами возможно достичь компромисса между безопасностью при переработке (устойчивостью к надвулканизации), скоростью вулканизации и требуемыми физико-механическими свойствами вулканизатов. Для вулканизации БК применяются также системы на базе хинондиоксима (плюс окислители,

такие как свинцовый сурик, оксид свинца и, соответственно, каптакс), позволяющие получить быструю и эффективную сшивку полимера. Вулканизаты, полученные с применением такой вулканизующей системы обладают хорошей тепло- и озоностойкостью и могут быть использованы для электроизоляционных материалов. Следует отметить, что в Европе такая вулканизующая система широкого распространения не получила.

Максимальная теплостойкость вулканизатов может быть достигнута, если в качестве вулканизующего агента использовать алкилфенолформальдегидные смолы. При вулканизации БК смолами протекают реакции поликонденсации смолы и взаимодействие смолы с каучуком. В реакции образования поперечных связей могут, по-видимому, участвовать как двойная связь изопренового звена с образованием С-О-С связей, так и водород $\alpha$-метиленовой группы с образованием связей С-С.

Смоляная вулканизация протекает с значительно меньшей скоростью, чем серная. Хорошие результаты удается получить при вулканизации БК с ненасыщенностью не ниже 1,8 %. Алкилфенолоформальдегидные смолы, используемые в качестве вулканизующего агента для БК имеют следующее строение:




где R = алкил; n = 0-6.

Смолы, содержащие менее 3 % метилольных групп, не обладают вулканизующей активностью. Наибольшей вулканизационной активностью обладают смолы на основе n-трет-бутилфенола [Фенофор Б (Россия), SP-1045 (США)] или n-трет-октилфенола [Фенофор О (Россия), амберол ST 137 (США)]. Температура вулканизации резиновых смесей со смоляной вулканизующей системой должна быть не ниже 170 $^0$С.

Ниже приведены вулканизующие системы и (масс. ч. на 100 масс. ч. каучука), применяемые для вулканизации БК:

| | |
|---|---|
| Нормальная дозировка (например, для автомобильных камер): | |
| Тиурам Д | 1,5 |
| Тиазол 2МБТ | 0,5 |
| Сера | 1,7 |
| Повышенная стойкость к старению: | |
| Тиурам Д | 2,0 |
| Тиазол 2МБТ | 0,4 |
| Сера | 1,0 |

Вулканизующая система, не образующая при вулканизации нитрозаминов:

| | |
|---|---|
| Сульфенамид Ц | 1,0 |
| ДФГ | 0,2 |
| Тиазол 2МБТ | 0,5 |
| Бромбутилкаучук | 7,0 |
| Сера | 1,5 |

В случае необходимости дополнительно вводится небольшое количество тиурама Д.

| | |
|---|---|
| Хинондиоксим-системы | |
| Стеариновая кислота | 1,0 |
| Хинондиоксим | 2,0 |
| Свинцовый сурик | 6,0 |
| | |
| или | |
| Оксид цинка | 5,0 |
| NN'-дибензоил-р-хинон-диоксим | 6 |
| Свинцовый сурик | |
| (без стеариновой кислоты) | 10 |

Первая система более активна, чем вторая.

| | |
|---|---|
| Смоляная вулканизующая система: | |
| Донор хлора (хлорбутилкаучук) | |
| или $SnCl_2 \cdot 2\ H_2O$ | 5 |
| Оксид цинка | 5 |
| Смола SP-1045 | 7 |

**Противостарители.** Поскольку БК обладает высокой тепло- и озоностойкостью и содержит антиоксиданты, дополнительное введение противостарителей в смеси не обязательно. При необходимости повышенной атмосферо- и теплостойкости используют вторичные ароматические амины (например, N,N'-диокитил-n-фенилендиамин, дибутилдитиокарбамат никеля и др.). При вулканизации БК смолами следует применять противостарители фенольного типа.

**Наполнители.** В качестве наполнителей БК применяются как технический углерод, так и минеральные наполнители. Способность БК к кристаллизации при растяжении обуславливает получение вулканизатов с высокими прочностными характеристиками.

При введении наполнителей в БК с ненасыщенностью до 1,5 мол. % условная прочность при растяжении или не изменяется, или снижается. В

БК с ненасыщенностью выше 2 мол. % наполнители более эффективны. При использовании технического углерода типа HAF и JSAF получают вулканизаты с наибольшей условной прочностью при растяжении. Оптимальная дозировка технического углерода – 50-70 масс. ч.

При использовании светлых наполнителей наилучшие показатели условной прочности при растяжении и сопротивлении раздиру получают с применением $SiO_2$. Минеральные наполнители, особенно ZnO, повышают теплостойкость вулканизатов наполненных техническим углеродом.

Для вулканизатов БК, содержащих минеральные наполнители, характерна более высокая озоностойкость, чем у вулканизатов, наполненных техническим углеродом.

Хороший баланс свойств между перерабатываемостью резиновых смесей и свойствами вулканизатов получают при использовании в составе смесей наполнителей и пластификаторов.

**Пластификаторы.** Пластификаторы вводятся в состав резиновых смесей на базе БК для улучшения перерабатываемости и снижения модуля и твердости вулканизатов, наполненных техническим углеродом, а также для повышения эластичности вулканизатов. Применение в составе резиновых смесей пластификаторов позволяет улучшить низкотемпературные свойства вулканизатов.

В качестве пластификаторов применяются минеральные масла; используются только насыщенные соединения, так как ненасыщенные пластификаторы замедляют вулканизацию. Введение до 25 масс. ч. вазелинового масла улучшает сопротивление резин изгибу при низких температурах.

Для повышения клейкости смесей применяют кумароноинденовые и алкилфеноло-формальдегидные смолы.

**Рецепт стандартной резиновой смеси.** Для оценки качества БК применяется резиновая смесь состава (масс. ч.):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Каучук | 100 | Оксид цинка | 5 |
| Сера | 2,0 | Стеариновая кислота | 3 |
| Меркаптобензтиазол | 0,66 | Технический углерод К-364 | 50 |
| Тетраметилтиурамдисульфид | 1,5 | | |

Смеси готовят на лабораторных вальцах при температуре валков 40-50 $^0$С в течение 50 мин. Вулканизацию стандартных образцов проводят при температуре 143±1 $^0$С в течение 30-50 мин. Вулканизаты стандартных смесей должны иметь показатели, приведенные в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Свойства вулканизатов БК (стандартные смеси)

| Показатели | Свойства | | | |
|---|---|---|---|---|
| | БК-1030Т | БК-1645Т | БК-1675Т | БК-2055Т |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Условная прочность при растяжении, МПа (не менее) | 17 | 18 | 19,5 | 18 |
| Напряжение при 400 % удлинении, МПа (не менее) | - | - | 8 | 7,5 |
| Относительное удлинение при разрыве, % (не менее) | 700 | 600 | 600 | 600 |
| Остаточное удлинение, % (не более) | 70 | 60 | 60 | 65 |

## 3.2 Галогенированные бутилкаучуки

Промышленные марки галоидированных БК отличаются типом модифицирующего галогена (хлор и бром) и молекулярной массой.

Первым промышленным галоидированным БК был бромированный каучук фирмы "Гудрич кемикл" (США) – Хайкар 2202. Позднее на мировом рынке появился бромбутилкаучук более высокого качества – Полисар бромбутил ×2 фирмы "Полисар" (Polysar), Канада.

Из галоидированных БК изготавливаются промежуточные или клеевые прослойки многослойных резиновых изделий, способствующие повышению адгезии между слоями из БК и ненасыщенных каучуков. Они применяются также для изготовления клеев, предназначенных для крепления резины к металлу. Добавки галоидированного БК применяются для активации вулканизации БК алкилфенолоформальдегидными смолами. Галогенированные БК можно использовать для изготовления бескамерных шин, боковин радиальных автошин, теплостойких изделий, а также изделий медицинского и пищевого назначения.

В настоящее время одним из крупнейших поставщиков галоидированных БК на мировом рынке являются фирмы Polysar и Bayer. В таблице 3.5 и 3.6 приведена характеристика галоидированных БК, выпускаемых фирмой Bayer.

Отечественной промышленностью выпускается хлорированный БК марки ХБК-150. Свойства этого каучука приведены в таблице 3.7.

Для оценки качества ХБК-150 резиновые смеси готовят по рецепту (масс. ч.):

| | |
|---|---|
| Каучук | 100 |
| Стеарин | 3,0 |
| Тиазол-2-МБТ | 0,65 |
| Тиурам | 1,3 |
| Оксид цинка | 5,0 |
| Технический углерод П-234 | 50 |
| Сера | 2,0 |

Таблица 3.5 – Галоидированные БК, выпускаемые фирмой Bayer, и их характеристика

| Марка каучука | Содержание галогена, % | Скорость вулканизации | Стабилизатор | Вязкость, ед. Муни | Применение |
|---|---|---|---|---|---|
| Polysar Bromobutyl x2 | 2.0 | 13* | неокрашивающий | 46 | Шинные камеры, технические изделия, фармацевтические пробки<br>- высокая адгезия к ненасыщенным эластомерам. |
| Polysar Bromobutyl 2030 | 2,0 | 13* | - // - | 32 | Шинные камеры, технические изделия, фармацевтические пробки.<br>- легкая перерабатываемость;<br>- высокая адгезия. |
| Polysar Chlorobutyl 1255 | 1,2 | 6** | - // - | 50 | Шинные камеры, технические изделия, фармацевтические пробки. |
| Polysar Chlorobutyl 1240 | 1,2 | 6** | - // - | 39 | Белые боковые стенки покрышек, камеры, технические изделия, фармацевтические пробки.<br>- легкая перерабатываемость. |

* - обозначается как HIIR

** - $t_{90}$ по ASTM D 3958; угол 3º

*** - $t_{50}$ по ASTM D 3958; угол 3º

Таблица 3.6 – Свойства галоидированных БК Полисар

| | Polysar | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Bromobutyl x2 | Bromobutyl 2030 | Chlorobutyl 1255 | Chlorobutyl 1240 |
| Вязкость Муни ML 1+8, 125 $^0$C | 46 ± 5 | 32 ± 4 | 50 ± 5 | 39 ± 4 |
| Содержание галогена, % | 2,0 | 2,0 | 1,2 | 1,2 |
| Содержание стабилизатора, % | 1,5 ± 0,5 | 1,5 ± 0,5 | - | - |
| Содержание летучих продуктов, % (при 105 $^0$C) | ≤ 0,7 | ≤ 0,7 | ≤ 0,5 | ≤ 0,5 |
| Зола, % | ≤ 0,7 | ≤ 0,7 | ≤ 0,5 | ≤ 0,5 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Плотность, г · см$^{-3}$ | 0,93 | 0,93 | 0,93 | 0,93 |
| Оптимум вулканизации $t_{90}$, мин.* | 13 ± 4 | 13 ± 4 | 6 ± 3 | 6 ± 3 |
| Максимальный вращающий момент, н · м.** | 45 ± 6,5 | 39 ± 6 | 49 ± 7 | 45 ± 7 |

* - реометр Монсанто 160 $^0$C, угол 3$^0$ CASTM-D 3188

** - малая испытательная камера.

Таблица 3.7 – Свойства ХБК-150 и его вулканизатов

| Свойство | Показатели |
|---|---|
| Вязкость Муни, ML 1-8, 100 $^0$C | 45 ± 5 |
| Содержание, %(масс.) | |
| Хлора | 1,0-1,3 |
| Летучих при 105 $^0$C | Не более 1,0 |
| Противостарителя | 0,1-0,3 |
| Золы | Не более 1,0 |
| Непредельность, % (мол) | 1,0-1,6 |
| Свойства вулканизатов | |
| Условная прочность при растяжении, МПа | Не менее 17 |
| Относительное удлинение при разрыве | Не менее 550 |
| Остаточное удлинение | Не более 50 |

Функциональность хлорированных звеньев каучука определяется по способности к совулканизации с натуральным каучуком. С этой целью к 100 масс. ч. стандартной смеси добавляется 5 масс. ч. натурального каучука. Чем меньше падение прочности вулканизатов с такой добавкой, тем выше качество галоидированного полимера.

**Вулканизация галоидированных БК.** Для вулканизации галоидированных БК можно использовать вулканизующие системы, эффективные для структурирования обычного БК, например, комбинацию ультраускорителей с серой или донорами серы, систему с парахинондиоксимом, полиметилолалкилфенольными смолами. Кроме этого, разработано значительное количество систем вулканизации, реагирующих с аллильным хлором и бромом.

Галоидирование существенно повышает скорость вулканизации БК по сравнению с немодифицированным каучуком при использовании тех же вулканизующих систем (рисунок 3.1).

Многие свойства бромбутилкаучука (ББК) и хлорбутилкаучука (ХБК) идентичны. Однако, из-за замены ХБК на ББК во многих рецептах может привести к резкому уменьшению сопротивления подвулканизации. В этих случаях необходима тщательная корректировка дозировок и состава вулканизующей группы. Оксид цинка вызывает структурирование галоидированных БК. Вещества кислого характера, такие как стеариновая кислота, канифоль, сложные эфиры канифоли, тех. углерод, имеющий pH менее 7, являются активаторами вулканизации БК оксидом цинка. Актив-

ными вулканизующими агентами галоидированных БК являются хлористый цинк, галогениды железа и олова.

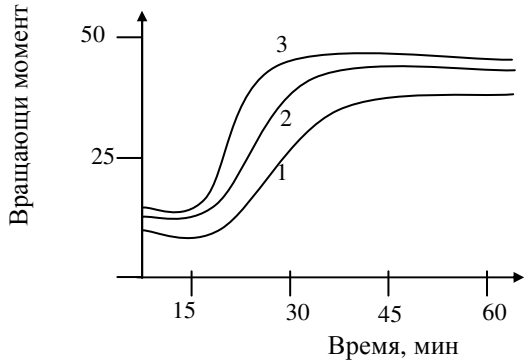



Рисунок 3.1 – Кинетика вулканизации полисарбромбутила х2 оксидом цинка (1), серой (2) и их комбинацией (3)

Вулканизация ХБК оксидом цинка очень устойчива к реверсии. Для вулканизации достаточно 3-5 масс. ч. оксида цинка. Вулканизация протекает относительно медленно; дозировки оксида цинка выше 5 масс. ч. существенно не изменяют скорость и степень вулканизации.

Введение тетрахлор-парабензохинона улучшает сопротивление вулканизатов старению при очень тяжелых условиях старения, но не оказывает влияния на устойчивость к подвулканизации. Оптимальная дозировка тетрахлорбензохинона 0,8 масс. ч.

Скорость и степень вулканизации резин в рецептах с оксидом цинка возрастает при добавлении в состав композиции тетраметилтиурамдисульфида или солей тиокарбаминовой кислоты.

Использование в качестве вулканизующей системы ZnO + диэтилдитиокарбамат цинка + тетраметилтиурамдисульфид позволяет осуществлять вулканизацию с высокой скоростью, но при этом возникает опасность подвулканизации. Сопротивление подвулканизации можно регулировать добавками оксида магния, оксида свинца, силиката кальция. Особенно эффективным стабилизатором подвулканизации является высокоактивный оксид магния.

В случае комбинации оксид цинка диэтилдитиокарбамат цинка эффективнее использовать уменьшенные дозировки ускорителя, не вводя в состав композиции оксид магния. В этом случае при одинаковом времени подвулканизации достигается более высокое сопротивление тепловому старению.

Вулканизаты, полученные с комбинацией оксид цинка – тетраметилтиурамдисульфид имеют хорошее сопротивление многократному изгибу и озоностойкость, малое накопление остаточной дефомации при повышенных температурах, удовлетворительную прочность, но низкое сопротивление раздиру. С увеличением дозировки тетраметилтиурамдисульфида

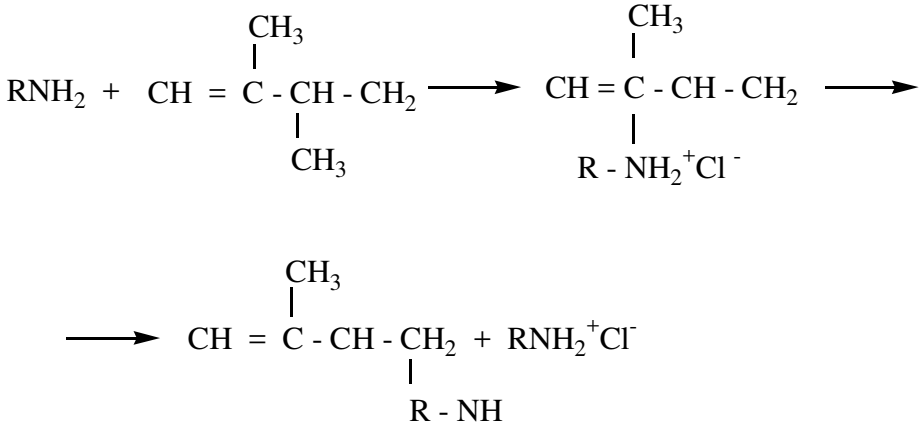
повышается устойчивость к тепловому старению, в то время как озоностойкость снижается.

Введение в рассмотренную вулканизующую систему 2 масс. ч. дибензтиазолдисульфида (каптакса) улучшает сопротивление смесей к подвулканизации. Эта система позволяет получить резины с хорошим комплексом свойств и является наиболее распространенной вулканизующей системой для галоидированных БК.

Введение серы в вулканизующую систему оксид цинка – тетраметилтиурамдисульфид – тиазол позволяет получить резины с высокой степенью вулканизации. Сопротивление разрыву при растяжении таких резин выше, чем сопротивление разрыву резин с другими вулканизующими системами. Сопротивление старению серных резин можно существенно повысить, заменяя часть (1-20 масс. ч.) галоидированного БК высоконенасыщенными каучуками (НК, БСК). Серные системы используются главным образом при совулканизации БК с ненасыщенными каучуками и для обеспечения адгезии резины к металлу.

Предложено использовать в составе вулканизующих систем не оксид цинка, а сульфид цинка. Получаемые вулканизаты с сульфидом цинка обладают более высокой устойчивостью к старению.

Другим специфическим методом вулканизации галоидированных БК является бисалкилирование. Эта реакция протекает с участием аллильного атома галогена полимера и веществ, имеющих в молекуле не менее двух активных атомов водорода (дитиолы, полиоксиароматические соединения). Реакцию с первичным амином можно представить следующим образом:



Хлористый водород можно удалять избытком амина или, что более эффективно, введением сильного основания (MgO, CaO), являющегося акцептором HCl. В отсутствии акцепторов вулканизация аминами протекает медленно и не до конца. В качестве вулканизующих агентов этого типа могут быть использованы такие соединения, как триэтилентриамин, фенилдиамин, этилентиомочевина, 2-меркаптоимидазолин. Смеси с диаминами склонны к подвулканизации, легко перевулканизовываются, в результате

чего получаются низкие относительные удлинения и сопротивление разрыву; резины имеют неприятный запах.

Эффективными вулканизующими агентами БК являются дитиолы, которые придают резинам более высокую степень вулканизации, чем тетраметилтиурамдисульфид. С повышением молекулярной массы дитиолов степень вулканизации увеличивается. При содержании дитиола больше 2 масс. ч. вулканизация замедляется, а свойства вулканизатов резко ухудшаются.

Другим интересным для вулканизации БК классом химических веществ являются **полиоксиароматические** соединения. Они эффективны в комбинации с кислыми катализаторами, такими как хлористый цинк или оксид цинка, который превращается в хлористый или бромистый цинк в процессе вулканизации. Такие соединения, как пирокатехин, резорцин, гидрохинон, триоксиароматические производные эффективны для вулканизации при комнатной температуре. Возможна вулканизация также продуктами конденсации алкилфенолов с формальдегидом, не содержащими метилольных групп. Модифицированным веществом этого класса является ди-ортотолилгуанидиновая соль дипирокатехинбората (Permalux), активным началом в которой является катехин (1,2-гидроксибензол). Смеси с этим веществом склонным к подвулканизации, которую можно снизить, добавляя в композицию дифенилгуанидин или ортатолилгуанидин. Ацетат натрия также увеличивает время до начала подвулканизации при температурах до 140 $^0$C, но действует как активатор вулканизации при более высоких температурах. Резины с пермалюксом (1-2 масс. ч. пермалюкса, 0-2 масс. ч. MgO, 5 масс. ч. ZnO) имеют относительно невысокие прочностные показатели, очень высокие значения модуля и низкое сопротивление раздиру.

Высокую скорость вулканизации и плотную вулканизационную сетку обеспечивает использование в качестве вулканизующего агента для галоидированных БК полиметилфенольных смол. Вулканизующая система обычно содержит 3-5 масс. ч. смолы и 5 масс. ч. ZnO. Эффективными активаторами смоляной вулканизации являются тиокарбаматы металлов (диэтилдитиокарбамат цинка, теллура и др.).

Смоляные вулканизаты обладают прекрасной озоностойкостью, низким накоплением остаточной деформации при тепловом старении и низким теплообразованием при многократных деформациях.

Вулканизация парахинондиоксином, широко используемая для вулканизации негалоидированных БК, для ХБК не имеет существенных преимуществ. Диэлектрические свойства этих резин хуже, чем резин из БК из-за наличия в них полярных продуктов, образующихся в процессе вулканизации.

Примеры наиболее практически важных вулканизующих систем для ХБК, их свойства и применение приведены в таблицах 3.8 и 3.9.

Таблица 3.8 – Системы вулканизации для хлорбутилкаучука, их свойства и применение

| Система вулканизации и дозировка, масс. ч. | Скорость вулканизации | Сопротивление подвулканизации | Преимущества | Недостатки | Применение |
|---|---|---|---|---|---|
| Оксид цинка – 5,0 | Медленная | Отличное | Теплостойкие (> 149 $^0$C) нетоксичные резины | Низкие модули, высокое остаточное сжатие; относительно медленная вулканизация при температуре < 160 $^0$C | Упаковка пищевых продуктов, варочные камеры, автомобильные камеры |
| Оксид магния – 0,5<br>Оксид цинка – 5,0<br>ТМТДС – 1,0<br>ДБТДС – 2,0 | Средняя | Хорошее | Теплостойкие резины (< 149 $^0$C), с хорошим сопротивление раздиру, с высокими физико-механическими показателями | | Резины общего назначения |
| Оксид магния – 0,25<br>Оксид цинка – 5,0<br>ДЭДТКЦ – 1,5 | Быстрая | Удовлетворительное | Резина с низким остаточным сжатием | Увеличение остаточного сжатия при вулканизации острым паром | Резины общего назначения |
| Оксид цинка – 5,0<br>ДЭТМ – 2,0<br>ТМТДС – 1,0<br>ДБТДС – 2,0 | Быстрая | Хорошее | Резины с минеральными наполнителями | | Приборостроение |
| Оксид цинка – 5,0<br>Сера – 0,5<br>ДЭТМ – 2,0 | Быстрая | Удовлетворительное | Смеси с НК для адгезии к другим высоконенасыщенным полимерам | | Герметизирующий слой бескамерных шин, боковины радиальных шин |
| Оксид магния – 1,0<br>Оксид цинка – 5,0<br>NA-22 – 1,5 | Средняя | Хорошее | Резины с двуокисью кремния стойкие в паровой среде | | Паропроводные шланги |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Оксид цинка – 5,0<br>БФФС – 4,0<br>ДБТДС – 2,0 | Средняя | Хорошее | Резины с хорошей озоностойкостью, теплостойкостью (< 149 $^0$C) и остаточным сжатием | Низкие относительные удлинения, высокие модули | Конструкционные уплотнения |
| Оксид цинка – 5,0<br>Пермалюкс – 1,0 | Быстрая | Плохое | Резины, находящиеся в контакте с брызгами масла | | Резины специального назначения |
| Оксид цинка – 5,0<br>Сера – 2,0<br>ДОТГ – 1,5 | Быстрая | Хорошее | Смеси с НК для адгезии к другим высоконенасыщенным полимерам | Низкая озоно- и теплостойкость | Герметизирующий слой бескамерных шин, боковины шин |
| Оксид магния – 0,25<br>Оксид цинка – 5,0<br>АФДС – 1,0 | Быстрая | Удовлетворительное | Смеси с НК для адгезии к другим полимерам; можно использовать | | Герметизирующий слой бескамерных шин |
| | | | паровую вулканизацию. Резины с отличной озоно- и теплостойкостью, с хорошими динамическими характеристиками | | |

Таблица 3.9 – Системы вулканизации для бромбутилкаучука, их свойства, применение

| Система вулканизации | Дозировка, вес. ч. | | Скорость вулканизации | Сопротивление подвулканизации | Другие характеристики | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | оптимальная | пределы | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Оксид цинка<br>ДБТДС<br>МДТБТ | 3,0<br>1,0<br>1,0 | 3,5<br>0,5-1,5<br>0,5-1,5 | Средняя | Отличное | Высокие физико-механические показатели | Внутренний слой бескамерных шин, боковины, амортизаторы и другие РТИ |
| Оксид | 0,25 | 0,25- | Средняя | Очень хоро- | Высокие | Внутренний |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| магния | | 1,5 | | шее | физико- | слой |
| Оксид цинка<br>ДБТДС<br>МДТБТ<br>Сера | 5,0<br><br>1,0<br>0,8<br>0,4 | 3-5<br><br>1-2<br>0,5-1,5<br>0,25-0,75 | | | механические показатели, прекрасная прочность связи с каркасом шины | бескамерных шин |
| Оксид цинка<br>ДБТДС<br>Сера | 3,0<br><br>1,25<br>0,50 | 3-5<br><br>1-2<br>0,25-0,75 | От средней до высокой | Хорошее. Улучшается при добавлении MgO (но пропорционально уменьшается прочность связи с каркасом шины) | Хорошие физико-механические показатели, отличная прочность связи с каркасом шины | Внутренний слой бескамерных шин РТИ |
| Оксид цинка<br>ТХБХ | 10,0<br><br>0,5 | 3,10<br><br>0,3-0,8 | Средняя | Хорошее | Не пригодна для смесей с высоконасыщенными полимерами | Автомобильные камеры для большегрузых автомобилей, изделия, работающие в горячем воздухе |
| Оксид цинка<br>ДБТДС<br>ТМТДС<br>Оксид магния | 3,0<br><br>1,25<br>1,0<br>1,0 | 3,5<br><br>0-2<br>0,1-1,5<br>0,2 | Высокая | Хорошее. Улучшается при увеличении дозировок MgO или уменьшении ТМТДС | Низкие модули, низкое остаточное сжатие, хороший баланс физико-механических свойств | Амортизаторы, РТИ |
| Оксид цинка<br>МДТБТ<br>ЦГБТСА<br>ДОТГ<br>Сера | 3,0<br><br>0,875<br>0,5<br>0,125<br>0,50 | 3,0<br><br>0,5-1,5<br>0,5-1,5<br>0,1-0,5<br>0,25-0,75 | Средняя | Отличное. Добавление MgO дает дальнейшее улучшение, но уменьшает прочность связи бокови-ны и каркаса | Высокая степень вулканизации, высокие физико-механические показатели | Белые боковины шин на основе комбинации бромбутила – СКЭПТ-НК |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Оксид цинка<br>МДТБТ<br>ЦГБТСА<br>ДОТГ<br>Сера | 5,0<br><br>1,0<br>0,75<br>0,25<br>0,50 | 3-5<br><br>0,75-1,25<br>0,75-1,25<br>0,25-0,50<br>0,25-0,75 | Средняя | Отличное | Высокая степень вулканизации, высокие физико-механические показатели | Черные боковины на основе комбинации бромбутила – СКЭПТ-НК |
| Оксид цинка | 5,0 | 3-5 | Средняя | Хорошее | Низкие модули, хорошая теплостойкость; не пригодна для использования в смесях с высоконасыщенными полимерами | Изделия для хранения пищевых продуктов и медицинских препаратов |
| Оксид цинка<br>ДТДМ<br>ДБТДС | 3,0<br><br>1,25<br>1,25 | 3-5<br><br>0,5-1,5<br>0,5-1,5 | Средняя | Очень хорошее. Улучшается при добавлении MgO | Хорошие физико-механические показатели, низкое остаточное сжатие, относительно –высокая стоимость | РТИ |
| Оксид цинка | 5,0 | 3-5 | От средней до высокой | Хорошее | Относительно недорогая система с донорами серы | РТИ, особенно в комбинации с другими полимерами |
| ДТДМ<br>ПМТТС<br>ДБТДС<br>Оксид цинка<br>ДЭДТКЦ | 0,15<br>0,20<br>1,25<br>5,0<br><br>0,75 | 0,1-0,2<br>0,1-0,3<br>0,5-1,5<br>3-5 | Очень высокая | Очень плохое | Хорошая теплостойкость, оптимальное остаточное сжатие | Структурирующиеся уплотнения, обкладка емкостей (низкотемпературная вулканизация) |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,25-1,0 | | | | |
| Оксид цинка<br>БФФС<br>ДБТДС<br>Оксид магния | 3,0<br><br>4,0<br>3,0<br>0,5 | 3-5<br><br>2-6<br>1-3<br>0-1 | Высокая | Хорошее | Хорошая теплостойкость, низкое остаточное сжатие | Теплостойкие изделия не рекомендуется для вулканизации паром |

## Библиографический список


1. Синтетический каучук / Под ред. И.В. Гармонова. – Л. : Химия, 1976. – 752 с.
2. Корнев Е.А. Технология эластомерных материалов / Е.А. Корнев, А.М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Эксим, 2009. - 504с.
3. Борейко Н.П. Модификация бутилкаучука с целью улучшения физико-механических свойств / Борейко Н.П., Софронова О.В., Евтишина Н.М. и др. // XII международная конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии.» - М., 2006г., ООО «НТЦ «НИИШП», С. 54 – 55.
4. Пени В.С., Технология переработки синтетических каучуков, [пер. с англ.], М, 1964, с. 138-223;
5. Ронкин Г.М. Свойства и применение бутилкаучука. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1969.
6. Энциклопедия полимеров : в 3 т. / ред. кол. : В.А.Каргин [и др.]. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – т. 1. – 1224 с.
7. Шмарлин В.С., Бугров В.П., Тимофеева Л.С., Прокопьев Я.Н. Синтез, свойства и применение модифицированных бутилкаучуков. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1973. – 80 с.
8. Носников А.Ф., Эбич Ю.Р. // Производство и использование эластомеров, 2000. № 4. – С. 19-24.
9. Донцова А.А., Лозовин Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. – М.: Химия, 1979. – 232 с.
10. Борейко Н. П. Модификация бутилкаучука с целью улучшения физико-механических свойств / Борейко Н. П., Софронова О.В., Евтишина Н. М. и др. // XII международн. конф. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии». – М.: 2006, ООО НТЦ «НИИШП», с. 54-55.
11. Аксенов. В. И. , Рахматуллин А., Казаков Ю. М. Производство синтетического каучука в России в 2009-2011 годах. // XVIII международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии», Москва, 2012г. : Научная программа / ФГУП "НИИ шинной промышленности" : тезисы докл. / ООО «НТЦ «НИИШП». – Москва, 2012. – С. 9-12.
12. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и ре-зинотехнической промышленности : учеб. пособ. (гриф). Доп. УМО по образова-нию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Ново-польцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. –- Волгоград, 2009. – 321 с.

13. Технология получения мономеров и синтетических каучуков : монография / В.И. Аксенов, Ю.М. Казаков, В.П. Шабанова, В.Ф. Каблов; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград : ВолгГТУ, 2013. – 515 с.
14. Синтез, свойства и применение модифицированных бутилкаучуков, М., 1973. Е.П. Копылов.
15. http://www.voda-fon.ru/catalogue/93/).
16. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Казан. Гос. Технол. Ун-т.-Казань: КГТУ,2010. -506с.
17. Афанасьев С,В, Когезионнопрочные герметизирующие композиции на основе бутилкаучука растворной полимеризации. 9 международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологи», тезисы докл. / ООО «НТЦ «НИИШП». – Москва, 2002. – С. 73-75.
18. Батаева Л.П., Григорук Ж.Г., Горбик Н.С.Бромбутилкаучук. 9 международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологи», тезисы докл. / ООО «НТЦ «НИИШП». – Москва, 2002. – С. 78-79.

# 4. Фторкаучуки и композиции на их основе

Отличительной особенностью фторэластомеров является их высокая теплостойкость, превышающая теплостойкость всех известных каучуков (кроме силиконовых), химическая инертность, хорошие физико-механические свойства, в том числе износостойкость.

Первым промышленно производимым фторкаучуком (ФК) в 1955 г. стал сополимер винилиденфторида с трифторхлорэтиленом,выпущенный под маркой Kel-F компанией M. W. Kellogg Co. Практически одновременно в конце 50-х - начале 60 гг. прошлого столетия фторкаучуки были получены и в СССР - в Ленинграде в НИИ полимеризационных пластиков и НИИ синтетического каучука. По состоянию на начало 2009 года фторкаучуки производи¬лись в объеме 21000 тонн в год, а среднегодовой прирост производства в предшествующие годы составил порядка 5-8 % [2].

Основные производители ФК: ОАО «Галополимер» (Россия), А (Япония), (США) (США) . (Великобритания) , а также фирмы Италии, Китая ( таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Основные марки фторкаучуков и их производители

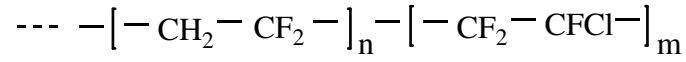
| Производитель | Страна | Торговая марка |
|---|---|---|
| ОАО «Галополимер» | Россия | Элафтор |
| AGS (Asahi Glass Co) Chtmicals | Япония | AFLAS |
| Daikin Industies Ltd | Япония | DAI-EL |
| DuPont Petroformance Elastomers LLC | США | Katrez, Viton |
| 3M | США | Dyneon |
| Precision Polimer Engineering Ltd | Италия | Perlast |
| Chenguang Fluoro & Silicon Elastomers Co., Ltd (CG FSE) | Китай | BDF, BDT |

Известные в настоящее время фторэластомеры можно разделить на карбоцепные и гетероцепные. Из гетероцепных можно выделить эластомеры с неорганической основой цепью – фторсиликоновые эластомеры, нашедшие широкое промышленное применение.

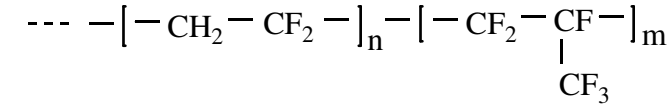
В промышленности в основном производятся и применяются фторкаучуки-сополимеры винилиденфторида (ВФ) и гексафторпропилена (ГФП). Семейство этих каучуков включает большое число типов и марок, различающихся по мономерному составу и молекулярным характеристикам. Классификация карбоцепных фторкаучуков по химическому строению мономерных звеньев, входящих в состав макромолекул, приведена в табл. 4.1.

В нашей стране в промышленных масштабах выпускаются и применяются три марки фторкаучуков: СКФ-32, СКФ-26 и СКФ-260.

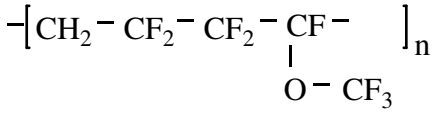
Каучук СКФ-32 – это сополимер винилденфторида ($H_2C = CF_2$) и трифтормонохлорэтилена ($CF_2 = CFCl$) (ТФХЭ):



Каучук СКФ-26 является сополимером винилиденфторида и гексафторпропилена ($F_2C = CF - CF_3$).



СКФ-260 – это сополимер винилиденфторида с перфторметилвиниловым эфиром (ПФМВЭ) – $F_2C = CF - OCF_2$



Фторкаучук СКФ-260 наиболее химически и термически стойкий из промышленных отечественных эластомеров.

Таблица 4.2 – Классификация карбоцепных фторкаучуков

| Мономерный Состав | Температурный интервал работоспособности, $^0$C | Характерные свойства |
|---|---|---|
| Сополимеры винилиденфторида | | |
| Сополимеры винилиденфторида (ВФ) с трифторхлоэтиленом (ТФХЭ) | - 20 ÷ 200 | Типичный комплекс свойств фторэластомеров – высокие теплостойкость и стойкость к агрессивным средам в широком интервале температур, хорошие физико-механические свойства, включая сопротивление истиранию, невоспламеняемость, удовлетворительные диэлектрические свойства. Повышенная стойкость к сильным кислотам (азотной, серной и др.) |
| Сополимеры винилденфторида (ВФ) с гексафторпропиленом (ГФП) | - 20 ÷ 250 | Типичные свойства фторэластомеров |
| Модифицированные сополимеры | | |
| Со звеньями тетрафторэтилена (ТФЭ) | - 15 ÷ 280 | Типичные свойства фторэластомеров; повышенная стойкость к агрессивным средам |

| | | |
|---|---|---|
| С мономерными звеньями, обеспечивающими эффективную вулканизацию (без или вместе с ТФЭ) | - 20(- 15) ÷ 250 (260) | То же |
| С регулированной молекулярной массой, включая каучуки с микро- и макрогелем | - 20 ÷ 250 | Типичные свойства фторэластомеров |
| С введенной на стадии получения вулканизующей системой (без или вместе с ТФЭ) | - 20(- 15) ÷ 250 (260) | Типичные свойства фторэластомеров; улучшенные технологические свойства |
| Сополимеры ВФ с 1-гидропентафторпропиленом (без или вместе с ТФЭ) | - 20(- 15) ÷ 250 | Типичные свойства фторэластомеров |
| Сополимеры винилденфторида с перфторметилвиниловым эфиром (ПФМВЭ) или другими перфторалкилвиниловыми эфирами, включая эластомеры с мономерными звеньями, обеспечивающими эффективную вулканизацию, и с ТФЭ | - 35 (и ниже) ÷ 250 | Типичные свойства фторэластомеров: повышенные морозостойкость и теплостойкость в напряженном состоянии |
| Сополимеры тетрафторэтилена | | |
| Сополимеры тетрафторэтилена с пропиленом | - 10 ÷ 200 | Типичные свойства фторэластомеров: повышенная стойкость к щелочам перегретой воде, умеренная стоимость |
| Модифицированные сополимеры ТФЭ с пропиленом и другие сополимеры фторированных мономеров и олефинов | (- 20 ÷ - 40) ÷ 200 | Типичные свойства сополимеров ТФЭ и пропилена при повышенной морозостойкости |
| Сополимеры тетрафторэтилена с перфторметилвиниловым эфиром –или другими перфторалкилвиниловыми эфирами и мономером, обеспечивающим эффективную вулканизацию | - 10(- 20) ÷ 300 | Типичные свойства фторэластомеров и фторопластов типа ПТФЭ: уникальная стойкость к агрессивным средам в сочетании с высокой теплостойкостью |

| Блок-сополимеры на основе ВФ и ТФЭ | | |
|---|---|---|
| Блок-сополимеры с эластичным блоком – сополимером ВФ и ГФП и жесткими блоками из поливинилиденфторида и сополимеров ТФЭ и ГФП | (- 15 ÷ - 20) ÷ (150-250) | Типичные свойства фторэластомеров: перерабатываются подобно термопластам без вулканизации |

Каучуки типа СКФ-26, СКФ-32 и СКФ-260 имеют молекулярную массу соответственно ($\cdot 10^6$): 1-6; 0,5-1 и около 1.

Каучуки типа СКФ-26, СКФ-32 и СКФ-260 имеют соответственно: $f_p$ – 10-15, 15-30 и 10-20 МПа; $\varepsilon_p$ – 100-450, 100-300 и 100-450 %; Н по Шору А 60-85 ед.

Резина на основе ФК износо-, озоно-, атмосферо-, свето- и биостойки. Они исключительно стойки к маслам, топливам, неполярным растворителям и минеральным кислотам, в т.ч. при повышенной температуре, но разрушаются в сильных окислителях и горячих щелочах. В отличие от резин из других каучуков для резин на основе ФК значение $T_{xp}$ существенно ниже $T_c$ и еще более снижается при уменьшении толщины изделия.

Сополимеры ВФ и ТФХЭ начали выпускаться в промышленном масштабе в США (фирма 3М) с 1955 г. – это каучуки типа **Кель F** (отечественный аналог – СКФ-32). Содержание ВФ достигает 50-70 % и связанного фтора 54-56 %. В каучуках разных марок соотношение ВФ и ТФХЭ изменяется от 1:1 (Кель F – 5500) до 7:3 (Кель F3700).

Промышленное производство сополимеров ВФ и ГФП организовано в США с 1957 фирмой Du Pont под названием **Вайтон А** и **Вайтон В** и фирмой "3М" под названием **Флуэрелл FC** (отечественный аналог – СКФ-26). Каучуки этого типа изготавливаются и другими зарубежными фирмами: Дей-эл ("Daikin", Япония), Текнофлоны NH, NM, NMB, NML, NMLB и др. ("Montefluos"). Эти каучуки содержат 40-85 % (по массе) ГФП и около 65 % связанно фтора (у СКФ-26). С увеличением содержания ГФП повышается эластичность, но снижается прочность каучуков.

Каучуки типа Кель F и Вайтон А; Б имеют низкую морозостойкость. В начале 70-х годов прошлого столетия фирмой "Viton" разработаны каучуки-сополимеры **ВФ с перфторметилвиниловым эфиром** (ПФМВЭ), обладающие повышенной морозостойкостью. Они выпускаются под названием **Вайтон GLT (Viton GLT)**, отечественный аналог СКФ-260.

Для получения морозостойких каучуков наряду с ПФМВЭ используются и высшие перфторалкилвиниловые эфиры. В России таким путем получен **фторкаучук СКФ-260 МП** с температурой стеклования - 50 ÷ - 52 $^0$С.

**Перфторированные каучуки.** Отдельную группу фторэластомеров составляют полностью фторированные (перфторированные) сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) и ПФМВЭ – наиболее химически стойкие из промышленных эластомеров. С 1975 г. фирмой "Du Pont" в промышленном масштабе выпускается фторкаучук этого типа под названием "Калрез". В макромолекулах этого каучука содержится около 65 % (мол.) звеньев ТФЭ, а содержание фтора превышает 70 %; однако этот каучук обладает низкой морозостойкостью. Температура стеклования этого каучука – 10 $^0$С. Отечественным аналогом фторкаучуков этого типа является СКФ-460.

**Физические свойства**. Все фторкаучуки характеризуются значительным межмолекулярным взаимодействием, например, плотность энергии когезии сополимера ВФ с ГФП составляет 398 мДж/м$^2$. Этим объясняется их более высокая, чем у других каучуков, жесткость и плотность.

В таблице 4.3 приведены наиболее характерные физические свойства фторкаучуков.

Таблица 4.3 – Физические свойства промышленных фторкаучуков

| Показатели | Сополимеры винилиденфторида с | | |
|---|---|---|---|
| | Трифторхлорэтиленом (СКФ-32) | Гексафторпропиленом (СКФ-26) | Перфторвиниловым эфиром (СКФ-260) |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Плотность, кг/м$^3$ | 1,83 – 1,85 | 1,80 – 1,86 | 1,80 – 1,90 |
| Молекулярная масса | $10^6$ | $(1\text{-}2{,}5) \cdot 10^5$ | $10^6$ |
| Температура стеклования, $^0$С | - 18 | - 20 | - 40 |
| Температура хрупкости, $^0$С | - 45 | - 45 | - 57 |
| Температура разложения (по данным ДТА и ТГА) | 310-320 | 350-370 | 360-390 |
| Удельное объемное электрическое сопротивление, ом · см | $2{,}5 \cdot 10^{12}$ | $1{,}4 \cdot 10^{12}$ | $1{,}0 \cdot 10^{13}$ |
| Электрическая прочность, Мв/м или кв/мм | 13-15 | 5-10 | 10-20 |
| Тангенс угла диэлектрических потерь | 0,02 | 0,02 | 0,04 |

Фторкаучуки хорошо растворяются в кетонах, сложных эфирах и некоторых галогенированных углеводородах, например, 3,3,3-трифтор-1-хлорпропане, не растворяются в спиртах, углеводородах, практически не набухают в воде и незначительно набухают в кислотах.

### 4.1 Построение рецептов композиций на основе фторкаучуков

В состав резиновых композиций из фторкаучуков, в отличие от композиций на основе каучуков общего назначения, вводится ограниченное число ингредиентов. Это объясняется тем, что вводимые ингредиенты не должны приводить к уменьшению основных преимуществ СКФ – теплостойкости, стойкости к агрессивным средам и др., а многие из ингредиентов, используемых в композициях на основе каучуков общего назначения, приводят в композициях из СКФ именно к этому эффекту.

Типичная рецептура композиций из СКФ обычно имеет следующий состав (масс.ч.):

1. Фторкаучук 100
2. Агенты вулканизации 1 – 6
3. Акцепторы галогеноводородов (неорганические оксиды и гидроксиды) 3 – 15
4. Наполнители 10 – 30
5. Технологические добавки и пластификаторы 0 – 5
6. Прочие добавки 0 – 10

Фторкаучуки имеют высокую молекулярную массу, для них характерно сильное межмолекулярное взаимодействие и высокая вязкость по Муни при 70 $^0$С (110-146 усл. ед.). При механической обработке они не подвержены деструкции и их вязкость не меняется, что создает определенные трудности при переработке композиций на технологическом оборудовании.

Несмотря на то, что фторкаучуки жесткие, они удовлетворительно вальцуются. Повышенная жесткость обуславливает возникновение больших распорных усилий и большого расхода энергии при смешении, поэтому величина загрузки фторкаучука на вальцы, по сравнению с обычными каучуками, должна быть уменьшена. Для приготовления большой массы смеси необходимо специальное оборудование повышенной мощности, снабженное эффективным охлаждением.

При повышенных температурах (свыше 100 $^0$С) переработки смесей с активными наполнителями наблюдается существенное увеличение вязкости смесей, которое связывают с взаимодействием полимера с наполнителем, а также с разрушением глобулярной структуры каучука под действием наполнителя.

Ниже приведены рецептуры (масс. ч.) стандартных резиновых смесей на основе серийных отечественных фторкаучуков:

| | СКФ-32 | СКФ-26 | СКФ-260 |
|---|---|---|---|
| Каучук | 100 | 100 | 100 |
| Бис-фурилиденгексаметилендиамин (Бифургин) | - | 5 | - |
| Оксид магния | - | 15 | - |
| Салицилальнмин меди (СИМ) | 5 | - | - |
| Оксид цинка | 10 | - | 10 |
| Технический углерод П-701 | 15 | 15 | - |
| Пероксид бензоила | - | - | 3 |
| Коллоидная кремнекислота У-333 | - | - | 30 |

Резиновые смеси готовят на лабораторных вальцах при температуре валков 35-40 $^0$С для СКФ-260, 50-60$^0$ для СКФ-32 и 60-65$^0$ для СКФ-26. Продолжительность смешения 17-21 мин.

Вулканизация проводится в две стадии. На первой стадии формованные заготовки вулканизуют в прессе под давлением при температуре 151 ± 3 $^0$С, причем температура поднимается постепенно до температуры вулканизации в течение 15 мин. Продолжительность вулканизации при температуре 151 $^0$С для резиновых смесей на основе СКФ-32 – 60 мин., после чего происходит охлаждение форм под давлением до температуры 30 $^0$С. На первой стадии вулканизации, как правило, еще не происходит образования необходимой структуры вулканизационной стенки; вторая стадия – термостатирование в течение 24 часов при 200 $^0$С. Температуру в воздушном термостате повышают постепенно в течение 3 ч. При этом происходит окончательное формирование вулканизационной структуры, причем важную роль играет процесс разрушения глобулярной структуры фторкаучука.

Полученные по стандартным рецептам резины должны иметь следующие физико-механические показатели:

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

### 4.2 Вулканизация и вулканизующие агенты фторкаучуков

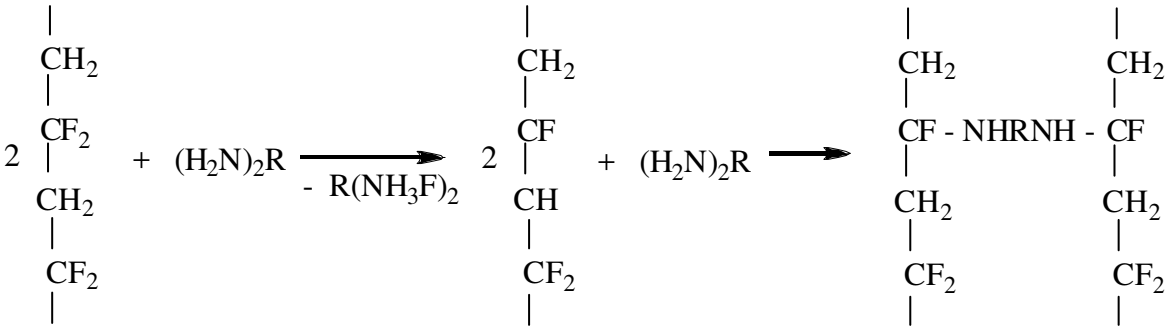
Фторкаучуки не вулканизуются с помощью серы и других обычных вулканизующих агентов. Для этих целей используются специально разработанные специфические методы. Теоретические аспекты вулканизации фторкаучуков подробно рассмотрены в работах.

Основными методами вулканизации фторэластомеров, нашедшими наиболее широкое практическое применение, являются:

1. Вулканизация полифункциональными аминами.

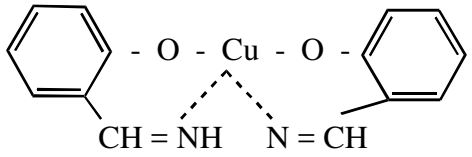
2. Вулканизация диолами.
3. Вулканизация пероксидами.
4. Вулканизация действием излучений высоких энергий.

**Вулканизация аминами.** Вулканизация аминами – один из первых и распространенных способов вулканизации фторэластомеров. Общая схема сшивания алифатическими диаминами может быть представлена следующим образом:

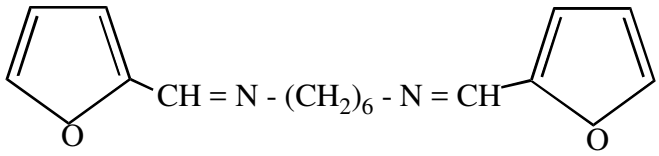



Одна молекула диамина расходуется на дегидрофторирование, поэтому в рецептуру вводят акцепторы галогеноводорода – оксиды металлов.

Алифатические диамины вследствие сильной основности и нуклеофильности вызывают подвулканизацию резиновых смесей, а получаемые вулканизаты обладают низкой устойчивостью к тепловому старению. Поэтому на практике в качестве вулканизующих агентов используются их производные, в частности, основания Шиффа – **салицилальиминмеди (СИМ)**, **бис-(фурилиден) гексаметилендиамин (Бифургин)** и др.




СИМ




Бифургин

При вулканизации основаниями Шиффа образуются сшивки, не содержащие между полимерными цепями амино- и иминогрупп, склонных при повышенных температурах к гидролизу. Поэтому такие вулканизаты более устойчивы к накоплению остаточной деформации сжатия (ОДС) при термоокислительном старении, чем амины.

СИМ применяется обычно для вулканизации СКФ-32, а бифургин – СКФ-26, их дозировка в эластомерных композициях составляет около 5 %.

Вулканизацию основаниями Шиффа проводят в две стадии: вулканизация в формах при 130-150 $^0$С в течение 30-50 мин., вторая – в воздушной среде при 200 $^0$С в течение 24 часов.

Активаторами процесса служат оксиды цинка, кальция, магния и свинца, которые одновременно являются акцепторами HF и других газов, выделяющихся при вулканизации.

Резины из СКФ-32 могут длительное время эксплуатироваться, сохраняя эластические свойства, при температуре 200 $^0$С, а резины из СКФ-26 и СКФ-260 – при температуре 250 $^0$С и кратковременно (до 100 ч.) при температуре 250-300 $^0$С. Для них характерно малое накопление остаточной деформации при длительном пребывании в напряженном состоянии, причем лучшие показатели имеют резины на основе СКФ-26.

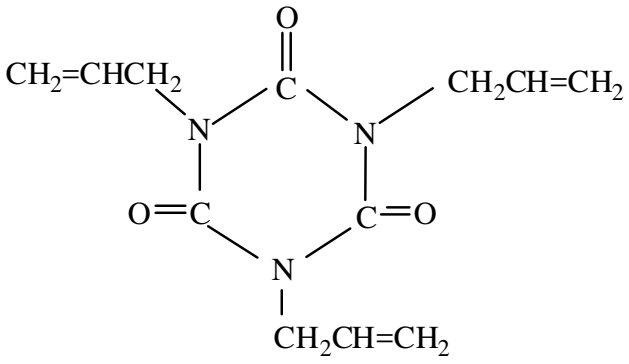
Наиболее термостойкие вулканизаты из СКФ получают при введении в состав композиций до 20 масс. ч. оксида магния. Например, резина, состав которой (масс.ч.) приведен ниже, сохраняет до 100 % относительного удлинения при 260 $^0$С в течение 460 ч., при 316 $^0$С – 40 ч. и при 371 $^0$С – 3,5 ч.:

| | |
|---|---|
| Полимер | 100 |
| Гексаметилендиаминкарбомат | 1,0 |
| Оксид магния | 20 |
| Технический углерод типа П-803 | 15 |

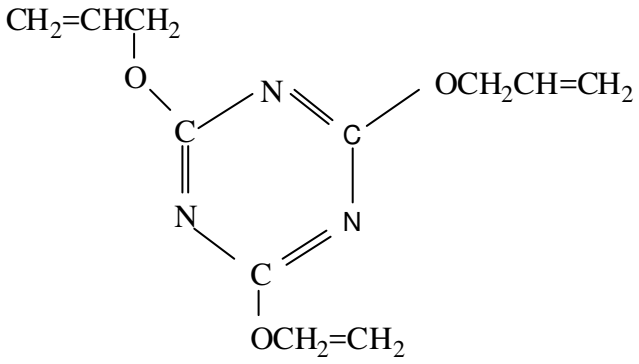
**Вулканизация пероксидами**. Вулканизацию фторкаучуками можно осуществлять посредством органических пероксидов и при действии на полимер ионизирующих излучений. Вулканизация фторкаучуков протектекает по радикальному механизму, что связано с отрывом водорода от полимерной цепи и последующим взаимодействием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

Значительно ускоряется пероксидная вулканизация в присутствии так называемых соагентов сшивания. В качестве соагентов используют:

триаллилизоцианурат (ТАИЦ):



Или триаллилцианурат (ТАЦ):



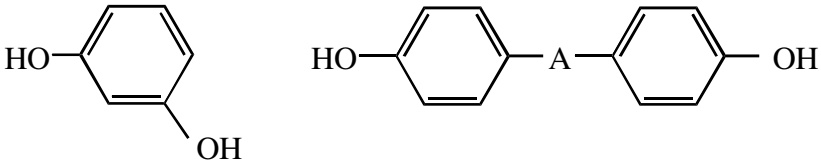
На основе накопленного опыта считается, что лучшим соагентом пероксидной вулканизации является триаллилизоцианурат (ТАИЦ).

Типичной рецептурой для пероксидной вулканизации является следующая, в масс. ч.:

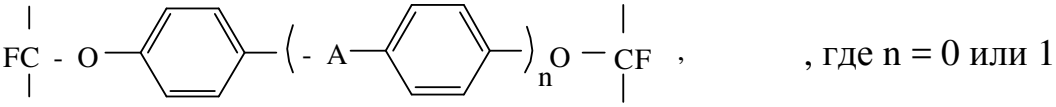
| | |
|---|---|
| Сополимер с молекулярной массой $7 \cdot 10^4$ - $18 \cdot 10^4$ | 100 |
| Дитретбутил перокси 2,5-диметилгексан | 3 – 5 |
| ТАИЦ | 3,0 |
| Оксид магния | 10 |
| Технический углерод средний активности термический | 25 – 30 |

Режим вулканизации 15-40 мин., при 150-180 $^0$С в прессе и до 20-24 ч. при 200-250 $^0$С в термостате с обменом воздуха.

**Вулканизация фенолами**. В качестве сшивающих агентов используют ацилированные двухатомные фенолы:



В результате вулканизации между макромолекулами фторкаучука образуются простые эфирные мостики с ароматической группой в них.



, где n = 0 или 1

Такая сшивка с простыми эфирными связями гетеролитически значительно более устойчива, чем связи, получаемые при аминной вулканизации и в практике подвергающиеся гидролизу.

В промышленности используются фенольные вулканизующие системы, содержащие наряду с фенолом каталитические добавки.

Успех был достигнут при использовании межфазного катализа. Благодаря использованию катализаторов межфазного переноса обеспечивается постоянная регенерация в резиновой смеси фенолят-анионов и его

эффективное расходование в реакциях с фторкаучуками. В качестве таких катализаторов используются четвертичные аммониевые соли (ЧАС), фосфониевые соли или другие ониевые соли, додецилтетраметилгуанидин (ДТМГ) или краун-эфиры.

В промышленности в качестве катализаторов фенольной вулканизации фторкаучуков применяются в основном четвертичные аммониевые соли и фосфониевые соли (ФАС), характеристика которых приведена в таблице 4.4.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Каучук СКФ-26 | 100; | Резорцин | 0,8; |
| Гидроксид кальция | 6,0; | Оксид магния | 3,0; |
| ЧАС | 0,3 | | |

Таблица 4.4 – Влияние типа ЧАС на свойства резин

| Радикал в ЧАС | Дозировка, масс. ч. | До старения | | ОДС, % | После старения | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Условная прочность, МПа | Относительное удлинение, % | | Условная прочность, МПа | Относительное удлинение, % |
| $C_2H_5$ | 0,3 | 16,0 | 200 | 58 | 6,7 | 650 |
| $C_4H_9$ | 0,3 | 17,9 | 200 | 38 | 8,5 | 420 |
| $C_6H_{13}$ | 0,3 | 16,7 | 160 | 53 | 7,5 | 800 |
| $C_8H_{17}$ | 0,3 | 14,0 | 180 | 38 | 8,8 | 465 |
| $C_{16}H_{33}$ | 0,3 | 13,8 | 220 | 37 | 8,7 | 575 |

Как видно из таблицы, с увеличение длины алкильного заместителя у атома азота в ЧАС увеличивается эффективность вулканизации и улучшаются показатели после старения в свободном и напряженном состоянии. Причем, этот эффект сильнее выражается при переходе от $RC_2H_5$ к $RC_{16}H_{33}$ и меньше, чем при увеличении R до $C_{16}H_{33}$. Отмечено, что увеличение длины аллильной группы у атома фтора ЧФС сверх $C_4$ приводит к уменьшению скорости вулканизации.

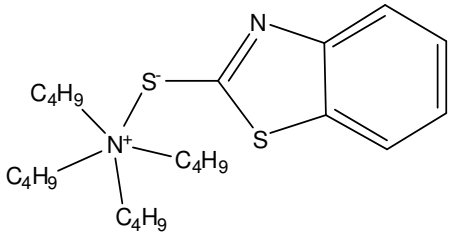
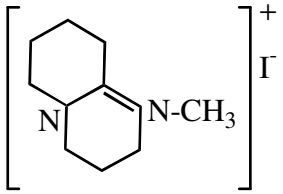
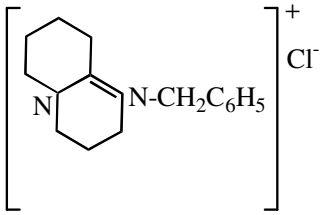
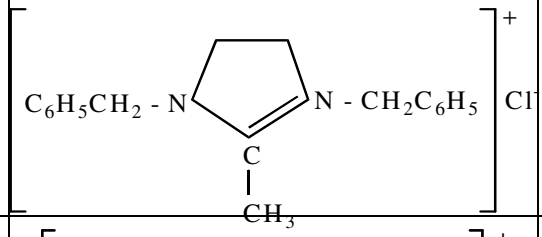
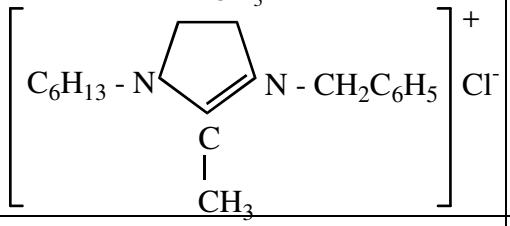
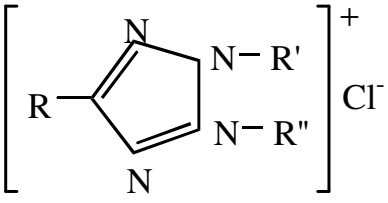
В промышленности применяют в основном ЧФС и ЧАС. В таблице 4.5 приведен перечень продуктов этого типа, выпускаемых фирмой “Montefluos” (Италия).

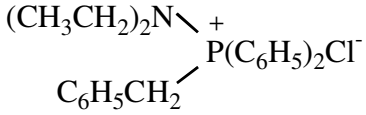
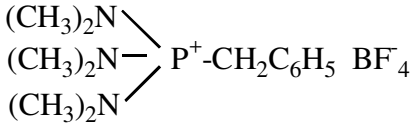
Из экономических соображений в качестве диола чаще всего используют гексафтордигидроксидифенилпропан, который вводят в состав композиции в количестве 1-2 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

В качестве катализатора используется катализатор (вещество № 1 из таблицы 4.5).

Смеси с диольным вулканизирующими агентами имеют ограниченный срок хранения. Одним из способов повышения сроков хранения состоит в изготовлении маточных смесей.

Таблица 4.5 – Четвертичные аммониевые и фосфониевые соли – катализаторы фенольной вулканизации фторэластомеров

| № п/п | Наименование | Формула | Литература |
|---|---|---|---|
| 1 | Метилтриоктиламмонийхлорид | $(C_8H_{17})_3N^+CH_3Cl^-$ | [Пат. Великобр. 1356344, 1972] |
| 2 | Тетрабутиламмоний-меркаптобензотиазолят |  | [Пат. США 3723577, 1973] |
| 3 | 8-Метил-1,8-диазабицикло (5, 4, 0)-7-ундеценийиодид |  | [Пат. США 3931124, 1976] |
| 4 | 8-Бензил-1,8-диазабицикло (5, 4, 0)-7-ундеценийхлорид |  | [Пат. США 4146532, 1979; Яп. пат. 56-29696, 1981; Яп. заявка 57-27913, 1982; 55-50890, 1981] |
| 5 | 1,3-Дибензил-2-метилимидазолинийхлорид |  | [Пат. США 3931129, 1976] |
| 6 | 1-Додецил-2-метил-3-бензилимидазолинийхлорид |  | То же |
| 7 | 2,3,5-Триалкилтетразолинийхлорид |  | [Яп. пат. 57-14702, 1982) |
| 8 | Бензилтрифенилфос- | $C_6H_5CH_2P^+(C_6H_5)_3\,Cl^-$ | [Пат. США |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | фонийхлорид | | 3876654, 1975] |
| 9 | Бензилтриоктилфос-фонийхлорид | $C_6H_5CH_2P^+(C_8H_{17})_3\,Cl^-$ | То же |
| 10 | Дибензилдибутил-фосфонийхлорид | $(C_6H_5CH_2)_2P^+(C_4H_9)_2\,Cl^-$ | То же |
| 11 | Бензилдифенил-N-диэтиламинофосфо-нийхлорид |  | [ЕПБ заявка на пат. 0131203, 1985] |
| 12 | Бензил-трис(диметил-амино)фосфоний-тетрафторборат |  | То же |
| 13 | бис(трифенилфосфин) иминийхлорид | $[(C_6H_5)_3P = N = P(C_6H_5)_3]^+\,Cl^-$ | [ЕПБ заявка на пат. 0120462, 1984] |

Такая смесь содержит в своем составе помимо каучука сшивающий агент и катализатор фенольной вулканизации, а гидроксид кальция и оксид магния вводят в нее непосредственно перед формованием во время разогрева смеси. Такова, например, резиновая смесь под названием Е-60С (фирмы "Du Pont").

Фирма "Tecnoflon" (Италия) также выпускает каучуки с введенными ускорителями вулканизации (табл. 4.5), причем вязкость по Муни каучуков изменяется в довольно широких пределах.

Для изготовления готовой смеси в маточную смесь вводят следующие ингредиенты (твердость вулканизатов 75 ШорА):

| | |
|---|---|
| Полимер | 100 масс. ч. |
| Оксид магния | 3 масс. ч. |
| Гидроксид кальция | 6 масс. ч. |
| Технический углерод МТ | 30 масс. ч. |

Характеристика таких резин приведена в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Технические характеристики смесей фирмы Tecnoflon

| Тип смеси | Вязкость ML (1+10) 121 $^0$C | Описание свойств | Технические показатели | | | | Применение |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Напряжение при удлинении 100 % | Условная прочность, МПа | Относит. удлинение, % | ОДС 200$^0$C 70 ч. | |
| FOR-45 | 30 | Общего использования. Низкая вязкость и ОДС | 8 | 16 | 170 | 20 | Кольца круглого сечения, уплотнители, формовые изделия |
| FOR-45B-1 | 28 | | 8 | 16 | 170 | 20 | |
| FOR-420 | 24 | Низкая вязкость, низкая ОДС, хорошая экструдируемость | 8 | 15 | 175 | 16 | Кольца круглого сечения, экструдаты, уплотнители |
| FOR-421 | 22 | Низкая вязкость, очень низкая ОДС. Специально для шприцевания. Отличная обрабатываемость | 7,5 | 15 | 170 | 13 | Кольца круглого сечения, шприцованные изделия |
| FOR-65B1 | 39 | Широкое использование, средняя вязкость. Низкая ОДС | 8,5 | 17 | 180 | 17 | Кольца круглого сечения, уплотнители, для трансферного формования и экструзии |
| FOR-70-B1 | 43 | | 8,5 | 17 | 180 | 17 | |
| FOR-65B/R | 37 | Средняя вязкость. Очень низкая ОДС | 8,5 | 17 | 175 | 15 | |
| FOR-9550 | 85 | Высокая вязкость, высокий модуль и очень низкая ОДС | 11 | 18 | 160 | 15 | Изделия с высоким модулем. Очень низкая ОДС. Компрессионное формование. |
| FOR-45C | 30 | Низкая плотность сшивки, хорошая устойчивость к раздиру при повышенных температурах | 5,5 | 16 | 200 | 20 | Изделия сложной формы. Уплотнители вентилей FOR-45C - общего назначения. FOR-45C2 - быстрая сшивка, хорошая текучесть. |
| FOR-45C2/R | 25 | | 6,0 | 16 | 200 | 20 | |
| FOR-5351 | 27 | | 5,5 | 15 | 225 | 21 | |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| FOR-800HE | 47 | | 6,0 | 16 | 210 | 16 | FOR-5351 - отличная устойчивость к раздиру при высоких температурах. |
| FOR-60K | 33 | Типы с введенным адгезивом для резинометаллических изделий | 6 | 16 | 200 | 22 | Уплотнители. Резинометаллические изделия. FOR-60K - средняя скорость вулканизации. FOR-K-1 - быстрая скорость вулканизации. |
| FOR-60K-1/R | 22 | | 5 | 14 | 230 | 24 | |
| FOR-6250K | 43 | | 9 | 15 | 190 | 22 | |

### 4.3 Наполнители и специальные добавки для фторкаучуков

При разработке рецептуры резиновых смесей на основе фторкаучуков следует уделять особое внимание выбору типа наполнителей. В составе таких композиций используются как минеральные, так и углеродные наполнители.

Наполнители, прежде всего, улучшают перерабатываемость резиновых смесей и увеличивают многие физико-механические свойства вулканизатов (прочность при растяжении, модуль, сопротивление тепловому старению и др.).

В качестве минеральных наполнителей применяются, как правило, фтористый кальций и барий, которые существенно улучшают формуемость резиновых смесей.

Однако, минеральные наполнители снижают скорость вулканизации, поэтому при их использовании необходимо предусмотреть увеличение дозировки вулканирующих агентов (обычно на 25-30%).

В отличие от минеральных наполнителей технический углерод способствует ускорению процесса вулканизации.

Из углеродных наполнителей предпочтение отдается техническому углероду МТ (отечественный аналог Т-900), который обеспечивает хорошее сочетание технологических свойств смесей и хорошие физико-механические свойства вулканизатов (дозировка до 40 масс. ч.). Оптимальной дозировкой считается 20 масс. ч.

Этот технический углерод обеспечивает вулканизатам высокую теплостойкость и устойчивость к накоплению остаточных деформаций. Резины с Т-900 характеризуются очень низким коэффициентом трения.

Ниже приведены свойства резин, на которые благоприятно влияет тот или иной вид технического углерода.

| | Тип | |
|---|---|---|
| Тех.углерод термический МТ | N-900 | Остаточная деформация сжатия |
| Аустин блюк (Austin Black) - битуминизированная угольная пыль | - | То же |
| Полуусиливающий печной тех.углерод SRF | N-785 | Прочность |
| | N-774 | Модуль |
| | N-765 | Стойкость к выдавливанию |
| Печной тех.углерод | N-326 | Удлинение |
| | S-315 | Сопротивление раздиру |

Наряду с малоактивным техническим углеродом эффективным наполнителем является графит. Введение графита значительно снижает усадку, в 2-3 раза повышает сопротивление раздиру, улучшает антифрикционные свойства и повышает износостойкость резин.

Из минеральных наполнителей наилучшими для фторкаучуков являются сульфид бария и фторид кальция. Резины с этими наполнителями обладают хорошим сопротивлением к накоплению остаточной деформации сжатия при тепловом старении.

Влияние диоксида кремния аналогично действию полуусиливающего и усиливающего технического углерода.

При введении в смеси мела улучшаются диэлектрические характеристики вулканизатов.

При использовании таких минеральных наполнителей, как коллоидные силикаты и каолины следует применять специальные меры предосторожности, поскольку они сильно замедляют и даже подавляют вулканизацию.

Из волокнистых наполнителей используют стеклянное волокно диаметром 0,5-3,8 мкм и длиной 3-50 мм, покрытое связующим типа силана, 0,25-3 % от массы стекловолокна.

В последние годы для наполнения фторкаучуков используют фторопласты, например, политетрафторэтилен для повышения износостойкости и повышения некоторых технологических свойств – способности извлекаться из формы, сохранения размеров и т.п.

Введение фторопласта обеспечивает переработку смесей на основе СКФ-32 на литьевом оборудовании. Отмечается снижение вязкости резиновых смесей при введении в них фторопласта и некоторых типов асбеста в количестве 5-15 масс. ч.

Для улучшения распределения фторопласта, поливинилиденфторида и т.д. предлагается их предварительно диспергировать в жидком полибутадиене 1,2 с M = 500 - 1000 и содержанием винильных групп ≥ 80 %. По-

лученную пасту вводят в каучук и затем его вулканизуют с помощью пероксидной вулканизующей системы. Одним из наиболее интересных способов повышения сопротивлению раздиру резины на основе СКФ при повышенных температурах является применение так называемых связующих агентов, обеспечивающих образование химических связей между каучуком и наполнителем. В качестве такого связующего предлагается использовать полибутадиендиол с молекулярной массой 1200, содержащий около 90 % 1,2 звеньев (вулканизация перекисная).

Наполнители вводят во фторкаучуки для снижения стоимости и улучшения перерабатываемости (снижения усадки, улучшения качества поверхности, сохранения формы шприцованных изделий перед вулканизацией, а также для регулирования модуля и твердости изделий).

В резинах на основе СКФ усиливающий эффект высокоактивных наполнителей незначителен; и потому в этих резинах используются малоактивные углеродные и минеральные наполнители, а дозировки их невелики (как правило не более 30 масс. ч.).

При более высоких дозировках смеси имеют высокую вязкость и плохо перерабатываются, а вулканизаты имеют высокую твердость. Высокое наполнение приводит также к снижению низкотемпературных свойств и снижению устойчивости к тепловому старению.

В смесях на основе фторкаучуков с низкой вязкостью типа вайтон А-35 и вайтон В можно вводить большее количество наполнителей, что не отражается на переработке, но резины получаются также твердыми и малоэластичными, как и в случае более высокомолекулярных каучуков.

В случае фторкаучуков СКФ-26, СКФ-32, СКФ-260 эффективность наполнителя, а следовательно и свойства вулканизатов, в существенной мере влияют на интенсивность воздействия твердых частиц на молекулярную структуру эластомера (в частности разрушением глобулярной структуры).

В отличие от аморфных каучуков эффект увеличения прочности от введения наполнителей невелик. При этом относительное удлинение монотонно снижается.

**Акцепторы галоидоводородов.** В качестве акцепторов галоидоводорода, образующегося при вулканизации, применяют неорганические основания, которые одновременно действуют и как активаторы вулканизации. Тип и дозировка активатора действуют на реологические свойства смесей и физико-механические свойства вулканизатов. В качестве неорганических оснований обычно используют MgO, PbO, CaO, $Ca(OH)_2$, ZnO).

Наиболее распространенным акцептором галоидоводородов является оксид магния (15 % от массы каучука).

Однако, вулканизаты с оксидом магния имеют недостаточно высокую стойкость к действию пара. Кроме того, на фторкаучуки с диаминной вулканизующей системой заметно влияет тип оксида магния. Рекомендуется выбирать сорта с низкой активностью, т.е. с низким показателем адсорбции иода. Для получения резин, стойких к действию пара, горячей воды, водных растворов электролитов, концентрированных кислот следует применять оксид свинца. Следует иметь в виду, что вулканизаты с PbO имеют пониженную стойкость к накоплению остаточной деформации при старении. В то же время PbO снижает усадку изделий при вулканизации.

Оптимальное сочетание реологических свойств смесей и физико-механических свойств вулканизатов дает комбинация $Ca(OH)_2$ с MgO.

Отмечена возможность замены в резиновых смесях на основе СКФ-26 с бифургином и техническим углеродом К-354 на сульфид кадмия. Эти вулкаты обладают отличной устойчивостью к 98 % азотной кислоте.

Выбор акцепторов в случае фенольной и пероксидной вулканизации имеет свою специфику. В смеси с фенольной вулканизующей системой обычно вводят 6 масс. ч. $Ca(OH)_2$ и 3 масс. ч. MgO.

Сополимеры ТФЭ и каучук АФЛАС вулканизуют пероксидами. Обычно рекомендуется комбинация 1,4-ди(третбутилпероксиизопропил)-бензола и ТАИЦ. В резиновые смеси с АФЛАСом 100Р включают дополнительно полибутадиен-1,2.

Для повышения стойкости к накоплению остаточной деформации сжатия уплотнительных колец из афаласа с малым поперечным сечением при минимальном воздействием на другие свойства рекомендуется повышать содержание пероксида (с 2,5 до 7 масс. ч.), а также температуру термостатирования (с 204 до 249 $^0$C).

Терполимеры, содержащие в качестве 3-х звеньев вулканизационно-активного мономера 1 % (мол.) эфира типа $CF_2 = CFO\ (CF_2)_4CO_2CF_3$, могут вулканизоваться гликолями, диаминами и некоторыми другими соединениями.

При вулканизации толстостенных изделий оксид кальция следует применять только в случае крайней необходимости, а для устранения трещин и пористости в толстостенных изделиях применять ступенчатое термостатирование.

Свойства резин из СКФ-26 улучшаются так же при частичной замене оксида магния на карбонаты металлов (магния, кальция бария).

### 4.4 Пластификаторы и технологические добавки

Фторкаучуки отличаются от других синтетических каучуков повышенной вязкостью, что создает определенные трудности при их переработке. Кроме того, вязкость СКФ, содержащих большое количество микрогеля, повышается при механической переработке, например, в пер-

вые минуты вальцевания в результате разрушения микрогеля и усиления вследствие этого межмолекулярного взаимодействия. Указанные особенности структуры СКФ обуславливают и особенности их реологического поведения.

Применение пластификаторов в смесях на основе фторкаучуков не всегда целесообразно, поскольку они ухудшают упруго-прочностные свойства резины, их теплостойкость и химическую стойкость. Кроме того, большинство пластификаторов улетучивается на второй стадии вулканизации и высокотемпературной эксплуатации, что приводит к усадке изделий и возникновению дефектов (трещин, пор).

К добавкам, которые иногда вводят во фторкаучуки для улучшения технологических свойств и повышения морозостойкости, относятся сложные эфиры - диоктил и дибутилсебацинаты, дибутилфталат, диметиловый эфир тетраэтиленгликоля, диизобутилокетон и др.

Однако, повышение морозостойкости наблюдается только в первой стадии вулканизации, например, при введении в СКФ-26 5-30 частей дибутилсебацината (ДБС), температура стеклования снижается с - 20 до - 50 $^0$C, но после термостатирования вследствие улетучивания пластификатора она вновь достигает исходного уровня.

В настоящее время ведутся поиски пластификаторов среди продуктов олигомерного характера, хорошо совместимых с фторкаучуком. Зарубежные фирмы используют для этих целей низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ), каранубский воск (Caranuba WAX) в количестве 0,5-2, но не более 3-5 масс. ч.

Введение углеводородных масел (ПН-6, вазелинового, АПП) приводит к смещению кривых течения в область меньших напряжений сдвига.

В присутствии наполнителей по эффективности снижения вязкости углеводородные добавки располагаются в ряд: НМПЭ > АПП > масло ПН6 > вазелиновое масло. Так при введении 5 масс. ч. с НМПЭ вязкость по Муни (при 120 $^0$C) смесей СКФ-26 с 30 масс. ч. технического углерода П-701 снижается от 140 до 60 усл. ед. В случае пластификатора ДБС для получения подобного эффекта нужно ввести около 30 масс. ч. добавки.

Олигоолефины облегчают извлечение вулканизованных изделий из пресс-форм, улучшают внешний вид шприцованных изделий.

Вместе с тем при введении структурных пластификаторов заметно улучшается стойкость резин к накоплению остаточной деформации при старении в жидких средах, топливах. Так, например, для резин с П-701 при введении 5 масс. ч. НМПЭ значение ОДС уменьшается от 27 до 18 %.

Близкий эффект дает введение в смесь олигобутадиена в качестве структурного пластификатора. В таблице 4.7 приведены показатели свойств смесей, содержащих 6 масс. ч. НМПЭ. Серийные смеси N1 и N2 - с аминной вулканизующей системой и минеральными наполнителями, N3 - с фенольной вулканизующей системой.

Таблица 4.7 – Свойства серийных резин, модифицированных НМПЭ

| Показатели | Резина №1+ НМПЭ | Резина №1 | Резина №2+ НМПЭ | Резина №2 | Резина №3+ НМПЭ | Резина №3 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | |
| Вязкость по Муни [МБ 4 ÷ 4 (120 $^0$C)], усл. ед. | 68 | 185 | 107 | 187 | 98 | 160 |
| Условная прочность, МПа | 10,2 | 10,5 | 14,5 | 14,2 | 12,2 | 12,7 |
| Относительное удлинение, % | 150 | 140 | 146 | 110 | 150 | 150 |
| Твердость по Шору А, усл. ед. | 80 | 84 | 76 | 80 | 73 | 75 |
| Твердость по ИСО, усл. ед. | 83 | 82 | 77 | 81 | 75 | 75 |
| ОДС при 20 %-ном сжатии, %: | | | | | | |
| на воздухе за 24 ч при 200 $^0$C | 20 | 34 | 35 | 55 | 45 | 50 |
| в топливе Т-6 при 250 $^0$C | 56 | 84 | 46 | 73 | 23 | 56 |
| 50 ч | 56 | 84 | 46 | 73 | 23 | 56 |
| 250 ч | 75 | 100 | 62 | 100 | 50 | 71 |
| Изменение объема образца в топливе Т-6 при 250 $^0$C, % | | | | | | |
| 50 ч | 6,7 | 3,5 | 5,2 | 3,0 | 7,2 | 4,9 |
| 250 ч | 8,9 | 5,8 | 8,2 | 4,4 | 9,2 | 6,4 |
| Изменение объема образца в топливе Т-6 при 250 $^0$C, % | | | | | | |
| 50 ч | 15,1 | 8,6 | 14,7 | 8,9 | 14,9 | 10,7 |
| 250 ч | 21,0 | 10,4 | 17,6 | 9,6 | 19,6 | 12,3 |

Для улучшения технологических свойств фторкаучуков предложено применять фторхлоруглеродные смазки, например продукты ЧФ и УФ-сиропоподобные маслянистые жидкости.

Ниже приведены показатели свойств резиновых смесей, состоящих из 100 масс. ч. СКФ-26, 3 масс. ч. бифургина, 15 масс. ч. оксида магния, 15 масс. ч. технического углерода Т-900 без модификатора и с продуктами ЧФ (числитель) и УФ (знаменатель):

| | Без добавок | 5 масс. ч. | 10 масс. ч. | 15 масс. ч. |
|---|---|---|---|---|
| Вязкость по Муни при 120 $^0$C, ул. Ед. | 130 | 116/118 | 97/94 | 79/79 |
| Усадка резиновой смеси, % | 14 | 10/10 | -/9 | 8/- |
| Объемная скорость литья, см$^3$/с | 32 | 5,0/4,2 | 9,3/6,3 | 15/10,6 |

Для улучшения технологических свойств смесей на основе фторкаучуков и их перерабатываемости предложены добавки достаточно хорошо совместимые с ними, в частности полимеризационноспособные олигоэфи-

ракрилаты (ОЭА), являющиеся эффективными временными пластификаторами для эластомеров. ОЭА снижают вязкость, температуру резиновых смесей при их переработке и могут быть рекомендованы для интенсификации процессов смешения и шприцевания.

В большинстве случаев наблюдается снижение вязкости фторкаучуков при всех дозировках ОЭА. Вместе с тем, согласно данным, небольшие добавки (0,5-5,0 масс. ч.) олигомера Д-20/50 оказывают антипластифицирующее действие на СКФ-32, выражающееся в увеличении вязкости по Муни при 100, 140 и 160 $^0$С. Снижение вязкости наблюдается только при более высоких дозировках ОЭА. То есть, подобно ДБС, в зависимости от дозировки ОЭА может быть как пластификатором, так и антипластификатором.

Фирма "Дайкин коге" выпускает серию жидких каучуков, применяемых для улучшения свойств жестких фторкаучуков.

### 4.5 Смеси фторкаучуков с каучуками других типов

Перспективным путем преодоления некоторых недостатков фторкаучуков является их совмещение с другими типами каучуков. Анализ литературных данных показывает, что для совмещения с фторкаучуками применяются как полярные каучуки – акрилатные, бутадиеннитрильные, так и неполярные – этиленпропиленовые и силиконовые.

Технически наиболее оправданным является совмещение фторкаучуков с этиленпропиленовыми. Как и СКФ ЭПК являются ненасыщенными полимерами и поэтому характеризуются повышенными теплостокостью и озоностойкостью, стойкостью к другим окислителям по сравнению с бутадиеннитрильными каучуками, в то же время они более морозостойки, чем фторкаучуки.

Вследствие различной полярности фтор- и этиленпропиленовых каучуков, последние являются хорошими технологическими добавками к содержащим их композициям.

Как показано в работе такие резины обладают хорошей маслостойкостью до температур, несколько превышающих 150 $^0$С, стойкость к действию пара, щелочных сред, смеси метилэтилкетона и других растворителей и превосходят фторкаучуки по морозостойкости (таблица 4.8).

Полученные резиновые смеси, в отличие от индивидуальных каучуков, после вальцевания и шприцевания имеют гладкую поверхность.

В отличие от НМПЭ, изменение свойств вулканизатов фторкаучука при введении небольших количеств СКЭП незначительно. Заметное изменение свойств наблюдается при добавлении более 10 масс. ч. ЭПК.

Таблица 4.8 – Физико-механические свойства резин на основе смесей фторкаучука и этиленпропилендиенового каучука (ЭПДК)

| Показатели | Фторкаучук : ЭПДК | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 100 : 0 | 75 : 25 | 50 : 50 | 25 : 75 | 0 : 100 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| До старения | | | | | |
| Условная прочность, МПа | 10,8 | 12,8 | 13,7 | 14,4 | 15,6 |
| Относительное удлинение, % | 245 | 195 | 100 | 200 | 245 |
| Твердость по Шору А, усл. ед. | 78 | 78 | 76 | 74 | 71 |
| После старения в масле ASTM № 3 при 150 $^0$С, 7 сут. | | | | | |
| Условная прочность, МПа | 13,5 | 11,7 | 10,4 | 9,2 | 8,2 |
| Относительное удлинение, % | 240 | 160 | 135 | 125 | 120 |
| Изменение объема, % | + 2 | + 33 | + 66 | + 103 | + 143 |
| После старения под воздействием пара (48 ч при 200 $^0$С, давление около 1,6 МПа) | | | | | |
| Условная прочность, МПа | 14,8 | 12,8 | 14,0 | 13,0 | 13,2 |
| Относительно удлинение, % | 220 | 130 | 160 | 155 | 205 |
| Твердость по Шору А, усл. ед. | 76 | 80 | 75 | 75 | 73 |
| После старения в метилэтилкетоне (70 ч при 20 $^0$С) | | | | | |
| Условная прочность, МПа | 1,9 | 6,8 | 8,8 | 8,4 | 10,7 |
| Относительное удлинение, % | 65 | 85 | 105 | 140 | 180 |
| Изменение объема, % | + 193 | + 92 | + 55 | + 28 | + 6,9 |

При добавлении 10 масс. ч. СКЭПТ в СКФ-32 температура хрупкости вулканизации снижается от - 35 $^0$С до - 50 $^0$С. Наиболее эффективной вулканизующей системой является пероксид в сочетании с ТАИЦ.

Для увеличения межфазного взаимодействия рекомендуется введение в композиции на основе СКФ-32 и СКЭП третьего компонента - промежуточного полярного полимера, например ХБК или СКН-18.

В таблице 4.9 приведена характеристика смесей из комбинации СКФ-СКЭПТ и СКН.

Таблица 4.9 – Влияние типа бутадиеннитрильного каучука на свойства резин на основе комбинации СКЭПТ : СКФ-26(32) : БНК*

| Показатели | СКЭПТ | СКЭПТ : СКФ-26 (32) | СКЭПТ : СКФ-26 (32) : СКН-18 | СКЭПТ : СКФ-26 (32) : СКН-26 | СКЭПТ : СКФ-26 (32) : СКН-40 |
|---|---|---|---|---|---|
| | 100 | 70 : 30 | 70 : 15 : 15 | 70 : 15 : 15 | 70 : 15 : 15 |
| Условная прочность*, МПа | 9 | 11/11,5 | 12/12,7 | 10,5/11 | 10,0/10 |
| Относительное удлинение*, % | 250 | 200/210 | 220/260 | 210/260 | 220/200 |
| Остаточное удлинение*, % | 10 | 6/4 | 6/5 | 6/5 | 6/5 |
| Эластичность по отскоку, % | 60 | 34 | 38 | 35 | 33 |
| Изменение массы при испытании на стойкость в ненапря- | | | | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| женном состоянии под воздействием сред**, % | | | | | |
| Бензин/бензол, 48 ч, 20 $^0$C | 120 | 90/94 | 70/75 | 85/91 | 87/90 |
| Вода, 24 ч, 120 $^0$C | 3 | 10 | 3,5 | 6,0 | 7,5 |
| Температура хрупкости, $^0$C | - 75 | - 40 | - 52 | - 46 | - 42 |

*Состав смесей (в масс. ч.): СКЭПТ : СКФ-26 (32) : СКН - 100, оксид цинка - 10, технический углерод П-324 - 30, пероксимон F-40 - 7,5, сера - 0,2.

** В знаменателе приведены данные для резин, содержащих СКФ-32.

Композиции, содержащие 80 масс. ч. СКФ-26 и 20 масс. ч. СКЭПТ-40; 20 масс. ч. технического углерода Т-900; 6 масс. ч. порообразователей (азодикарбонамида (ЧХЗ-21) и азоизобутиронитрила (ЧХЗ-57)), 5 масс. ч. пероксимона F-40 позволяет получить губчатую резину с плотностью до 400 кг/м$^3$, работоспособную в среде топлив, масел, кислот и других реагентов в интервале температур от - 40 до + 200 $^0$C (таблица 4.10).

Таблица 4.10 - Структура пористых вулканизатов из индивидуальных каучуков и их смесей

| Показатели | Ненаполненные вулканизаты | | |
|---|---|---|---|
| | СКФ-26 + СКФ-260НМ (80:20) | СКЭПТ-40 | СКФ-26 + СКЭПТ-40 (80/20) |
| Плотность, кг/м$^3$ | 500/500 | 500/500 | 500/500 |
| Средний диаметр пор, мк | 235/180 | 170/125 | 208/196 |
| Число пор на 1 см$^2$ | 1060/1350 | 1680/1710 | 1120/1200 |
| Плотность, кг/м$^3$ | 500/500 | 500/500 | 500/500 |
| Средний диаметр пор, мк | 41/26 | 68/45 | 59/36 |
| Число пор на 1 см$^2$ | 5400/6500 | 3100/4700 | 4200/5600 |

* Числитель - химические вулканизаты, знаменатель - радиационные вулканизаты.

Изучены свойства композиций фторкаучуков и акрилатных каучуков с одной стороны, с точки зрения стоимости композиций, с другой – как возможность повышения теплостойкости и стойкости к жидким агрессивным средам резин на основе акрилатных эластомеров.

Внимание исследователей привлекает эта пара эластомеров прежде всего тем, что даные каучуки в наибольшей мере соответствуют общепринятым представлениям о тех факторах, которые обеспечивают наилучший эффект совместимости. Фтор- и акрилатные каучуки близки по полярности, вследствие чего вулканизующие агенты более или менее равномерно распределены в каждой из эластомерных фаз и не проявляют тенденции к диффузии в более полярную фазу; скорости вулканизации обоих каучуков примерно одинаковы при общем вулканизующем агенте (блокированные диамины).

Изготовление смесей осуществляют на вальцах; вулканизацию проводят в две стадии. В таблице 4.11 приведены свойства резин из комбинации этих каучуков.

Известны модифицированные фторкаучуки с улучшенными технологическими свойствами – это бромированные фторкаучуки, которые к тому же обладают одновременно и лучшими низкотемпературными свойствами.

Таблица 4.11 – Свойства резин на основе комбинации фтор- и акрилатных каучуков

| Показатели | Флуорел 2175 | Флуорел 2175 Хайкар 4054 (80 : 20) | Флуорел 2175 Хайкар 4054 (100 : 20) | Флуорел 2175 Вамак (80 : 20) |
|---|---|---|---|---|
| Напряжение при 100 % удлинении, МПа | 7,8 | 6,7 | 4,0 | 5,5 |
| Условная прочность, МПа | 16,8 | 12,2 | 12,2 | 13,6 |
| Относительное удлинение, % | 210 | 200 | 270 | 240 |
| Твердость по Шору А, усл. ед. | 72 | 68 | 61 | 63 |
| Морозостойкость по Герману TR 10, $^0$C | - 17,5 | - 17,0 | - 16 | - 15 |
| Температура хрупкости, $^0$C | - 34 | - 24 | - 30 | - 34 |
| Изменение относит. удлинения после старения (200 $^0$C, 7 ч), % | - 9 | - 50 | - 28 | - 23 |
| Набухание в масле ASTM-3 (150 $^0$C, 10 ч), % | 2,3 | 11 | 13 | 13,4 |

Рассмотрена возможность использования переработанных отходов резин из фторкаучуков в качестве наполнителя в резиновую смесь на основе СКН-40. Переработка отходов осуществлялась на вальцах в присутствии олигоэфиракрилата ТГМ-3. Это позволило получить ровную шкурку вулканизованных отходов фторкаучука (ВОСКФ). Олигоэфиракрилат при этом выполнял роль пластификатора и соагента пероксидной вулканизации (Пероксимон F-40) композиции СКН-40 + ВОСКФ. При содержании СКН-40 не более 50 масс. ч. оптимальная дозировка F-40 составляет 7 масс. ч. В присутствии ТГМ-3 (оптимальная дозировка около 5-8 мас. ч.) на 100 масс. ч. ВОСКФ) снижается вязкость смесей и увеличивается прочность вулканизатов.

Библиографический список

1. Галил-Оглы Ф.А. Фторкаучуки и резины на их основе / Ф.А. Галил-Оглы, А.С. Новиков, З.Н. Нудельман. - М.: Химия, 1966. - 234 с.

2. Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцова А.А. Фторэластомеры. - М.: Химия, 1988. - 240 с.

3. Корнев Е.А. Технология эластомерных материалов / Е.А. Корнев, А.М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Эксим, 2009. - 504с.

4. Нудельман З.Н. // Каучуки и резина, 2001. № 1. - С. 31-42.

5. Энциклопедия полимеров : в 3 т. / ред. кол.: В.А.Каргин [и др.]. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – т. 3. – 1150 с.

6. Френкель Р.Ш., Сафонов А.В. и др. Химия и технология элементоорганических полупродуктов и полимеров. Волгоград, 1984. С. 93-97.

7. Лис В.А., Дымент Л.О. Производство фторуглеродных эластомеров в Японии. - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1988. - 110 с.

8. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций : монография / И. А. Новаков [и др.] ; под ред И. А. Новакова. –

М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. – 332 с.

9. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.

10 Большой справочник резинщика. Ч.1. Каучуки и ингредиенты / Под ред. С. В. Резниченко, Б. Ю. Морозова. – Москва : ИЦ «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.; ил.

11 Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Демидов Д.В., Соловьева Ю.В. Каучуки для изготовления резино-технических изделий с повышенным ресурсом работоспособности. Учебное пособие.–Волгоград, ИУНЛ ВолгГТУ 2013.-72с.

12 Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Казан. Гос. Технол. Ун-т.-Казань: КГТУ,2010. -506с.

13 33.A Review of Fast-Cure Systems lor Vamac® // DuPont-Performance Elastom¬ers. - 2008. - 14 p.

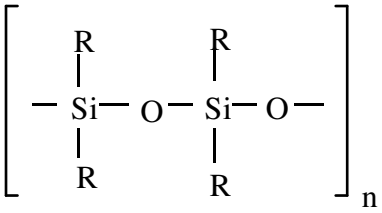
14 34.DuPont™ Vamac® Ultra FT // DuPont-Performance Elastomers. Technical bul¬letin. -2007. - 4 p.

15 35.DuPont™ Vamac® Fluid Resistance // DuPont-Pertormanee Elastomers. Tech¬nical Information. - 2010. - 8 p.

16 36.DuPont™ Vamac® Polymer and Performance Overview // DuPont- Performance Elastomers. Technical Information. - 2010. 4 p.

# 5. Силоксановые каучуки

Силоксановые каучуки относятся к классу кремнийорганических полимеров. Они отличаются от других синтетических каучуков характером основной цепи, которая состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода. Термин "силоксановые" отражает наличие в молекуле кремния ("сил", Silicium) и кислорода ("окс" - Oxygenium). С каждым атомом кремния связаны два органических радикала. Структурная формула полимера:



Силоксановые каучуки различаются по следующим признакам:

1. Химическая природа радикала в боковой цепи. Существуют каучуки, содержащие в боковой цепи диметил-, метилвинил-, этилвинил-, метилфенил-, диэтил-, метилтрифторпропил-, метилцианалкилсилоксановые звенья.

2. Молекулярная масса. Существуют высокомолекулярные (твердые) и низкомолекулярные (жидкие) каучуки.

3. Состав основной цепи – наряду с гомосилоксановыми выпускаются каучуки, в которых часть атомов кремния в основной цепи заменена атомами других элементов, например бора или фосфора, а также заменена ариленовыми или алкиленовыми группами.

Высокая энергии полярных связей -SiO- в основной цепи (~ 450 кДж/моль) определяет высокую термическую стойкость силоксановых полимеров. В России силоксановые каучуки получили обозначение СКТ (синтетический каучук термостойкий).

Природа органического радикала существенно влияет на свойства СКТ, в том числе и на термостойкость. Термостойкость полимеров в присутствии кислорода падает соответственно размеру алкильной группы, начиная с метильной. Высокую термическую стойкость имеют полисилоксаны с фенильными заместителями.

Полярный характер силоксановой связи в цепи и большой объем заместителей обуславливает очень слабое межмолекулярное взаимодействие между цепями полимера. Исключительная подвижность заместителей у атома кремния обуславливает стойкость полиорганосилоксанов к действию низких температур (температура стеклования диметилсилоксанового каучука – 130 $^0$C). Это самая низкая температура стеклования у промышленных полимеров.

Вулканизаты на основе силоксановых каучуков обладают следующими особенностями:

1. Высокой теплостойкостью.

2. Высокой устойчивостью к действию низких температур; сохранением хорошей эластичности изделий при очень низких температурах.

3. Исключительной устойчивостью к действию кислорода, озона и ультрафиолетовых лучей.

4. Хорошими электроизоляционными свойствами.

5. Хорошей устойчивостью к действию окружающей среды (погодостойкостью).

К недостаткам силоксановых каучуков следует отнести следующие:

1. Низкая механическая прочность.

2. Невысокая устойчивость к действию сильных кислот, щелочей и пара.

3. Низкая маслобензостойкость; набухание в бензоле, ароматических и хлорированных углеводородах.

В России выпускают силоксановые каучуки нескольких марок, отличающихся типом и содержанием модифицирующих звеньев:

- Диметилсилоксановый СКТ:

$[-Si(CH_3)_2-O-]_n$.

- Диметилметилфенилсилоксановый СКТВ (СКТВ-1):

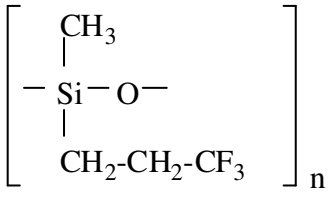
$[-Si(CH_3)_2-O-]n-[-Si-(CH_3)(CH_2=CH-O-]$.

- Диметилфенилметилвинилсилоксановый СКТВ-83:

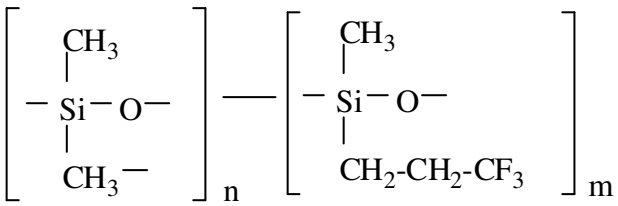
$[-Si(CH_3)_2-O-]_n-[Si(CH_3)(C_6H_5)O-]-[Si(CH_3)(-CH_2-CH-O-)]$.

Для работы в среде углеводородов (топлива, масла) синтезированы силоксановые каучуки, в которых углеводородные радикалы у атома кремния частично заменены на фтор или азотсодержащие группы.

Фторсилоксановые каучуки по маслостойкости и стойкости к набуханию в гидравлических жидкостях близки к фторкаучукам, а по физико-механическим свойствам, термостойкости и морозостойкости – к диметилсилоксановым каучукам. Выпускаются метилтрифторпропилсилоксановые каучуки СКТФТ-100 и СКТФТ-50 с различным содержанием фтора, их структурные формулы приведены ниже:

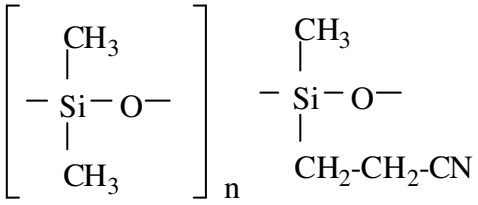


СКТФТ-100



СКТФТ-50

Высокой морозостойкостью и маслобензостойкостью отличаются резины на основе диметилметилцианалкилсилоксанового каучука СКТ-CN.



СКТ-CN

Создание этой серии силоксановых каучуков значительно расширило области их применения для разработки специальных резино-технических изделий.

Введение в макромолекулы силоксановых каучуков нитрильных групп обеспечивает получение термомаслостойких резин, сохраняющих работоспособность от - 83 $^0$C до + 260 $^0$C и по маслостойкости близких к бутадиеннитрильным каучукам. В таблице 5.1 представлены торговые марки отечественных силиконовых каучуков.

Таблица 5.1 – Марки торговых силоксановых каучуков

| Марка | Температурный интервал эксплуатации резин | Тип полимера | Примечание |
|---|---|---|---|
| СКТ | От -55 до +200 $^0$C | Полидиметилсилоксановый | Промышленный |
| СКТВ | От -55 до +300 $^0$C | Полидиметилсилоксан с винильными группами | - // - |
| СКТВ-1 | От -55 до +250 $^0$C | Тоже, большее содержание винильных групп | - // - |
| СКТФВ | От -90 до +300 $^0$C | Силоксановый сополимер, содержащий метильные, фенильные и винильные группы | - // - |
| СКТЭ | От -70 до +200 $^0$C | Сополимер, содержащий метильные и этильные группы | - // - |
| СКТФТ-50 | От -60 до +150 $^0$C | Силоксановый сополимер, содержащий метильные и трифторпропильные группы | - // - |
| СКТФТ-100 | От -50 до +150 $^0$C | - // - | - // - |
| СКТН | От -60 до +300 $^0$C | Низкомолекулярный полиметилсилоксановый с вязкостью 10-18 по ВЗ-1 | - // - |

## Физические свойства силиконовых каучуков

В таблице 5.2 приведены некоторые физические свойства СКТ.

Таблица 5.2 – Некоторые физические свойства СКТ фторкаучуков

| Показатели | Свойства |
|---|---|
| Плотность СКТ и СКТВ, кг/м$^3$ | 0,96 - 0,98 |
| Плотность энергии когехии, мДж/м$^3$ | 230 |
| Диэлектрическая проницаемость | 2,7 |
| Температура стеклования, $^0$С | |
| СКТ | Около - 60 |
| СКТФВ | Ниже - 100 |
| Коэффициент теплопроводности, вт/(м·К) | 0,17 |
| Удельная теплоемкость, кДж/кг·К | 1,2 |
| Температурный коэффициент расширения, $^0C^{-1}$ | $(200 - 400)\cdot10^{-6}$ |
| Степень кристалличности при - 80 $^0$С, % | 59 |
| Температура максимальной скорости кристаллизации, $^0$С | - 54 |

Силиконовые каучуки представляют собой прозрачную легкорастекающуюся желеобразную массу без запаха и вкуса. Молекулярная масса каучуков составляет $(3 - 5)\cdot10^5$. Каучуки имеют широкое молекулярномассовое распределение $M_\omega/M_n = 3 - 8$. Каучуки имеют теплопроводность в 2 раза большую, чем органические каучуки. Каучуки первой группы (СКТ, СКТВ, СКТФВ) хорошо растворяются в углеводородах, сложных и простых эфирах. Не растворяются в спиртах, кетонах, нитрометане, перфторбензоле.

Силоксановые каучуки, несмотря на высокую молекулярную массу, обладают малой вязкостью и повышенной хладотекучестью. Для получения резин с высокими механическими показателями в каучук необходимо вводить усиливающие наполнители, из которых наибольшее применение находит коллоидная кремнекислота. Для снижения стоимости применяются иногда неактивные наполнители.

При смешении наполнители плохо диспергируются из-за пониженной вязкости каучука и малых напряжений сдвига, вследствие чего продолжительность смешения довольно велика. Следует избегать попадания в резиновые смеси посторонних ингредиентов, поэтому изготовление резиновых смесей проводят на тщательно очищенном оборудовании. Желательно изготовление резиновых смесей проводить на специальных участках на оборудовании, на котором изготавливаются только смеси на основе силиконовых каучуков.

Для предотвращения подвулканизации в процессе смешения резиновых смесей с коллоидной кремнекислотой в состав композиции вводят специальные добавки – дифенилсиландиолы и др. В качестве вулканизующих агентов применяются органические пероксиды. Каучуки, содержащие винильные группы, можно вулканизовать серой с ускорителями, однако этот способ практически не находит применения.

Кроме коллоидной кремнекислоты в качестве наполнителей используются также неактивные наполнители (разбавители): силикаты циркония,

литопон, оксиды титана, цинка, магния, алюминия, фторцирконаты бария, магния, а в отдельных случаях стекловолокно и асбест.

Наполнители для силиконовых каучуков должны быть термостойкими и инертными к вулканизующим агентам.

В качестве вулканизующих агентов чаще всего используют органические пероксиды.

В качестве ингибиторов термоокислительной деструкции применяют органические соли кобальта, церия, меди, железа; оксиды железа, титана, алюминия или смеси последних.

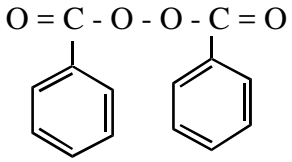
Важнейшие пероксиды, применяемые для сшивки силоксановых каучуков, приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Важнейшие пероксиды для сшивки силоксановых каучуков

| Химическое название | Молекулярная масса | Температура распада ($^0$C) $t_{1/2}$ = 1 мин | Оптимальная температура вулканизации, $^0$C |
|---|---|---|---|
| Дитретбутил пероксид | 146 | 193 | 180-200 |
| 2,5-Диметил-2,5-ди-третбутил-перокси-гексин-3 | 286 | 175 | 175-190 |
| 2,5-Диметил-2,5-ди-третбутил-перокси-гексан | 290 | 174 | 165-180 |
| Дикумилпероксид | 270 | 171 | 160-170 |
| трет-Бутилпербензоат | 194 | 167 | 150-170 |
| трет-Бутилперокси-изопропилкарбонат | 176 | ~ 140 | 140-170 |
| Дибензоилпероксид | 242 | 133 | 110-130 |
| Бис-(n-хлорбензоил)пероксид | 319 | 133 | 120-140 |
| Бис-(n-метилбензоил)пероксид | 270 | Не известно | 110-130 |
| Бис-(2,4-дихлорбензоил)пероксид | 340 | 122 | 100-120 |

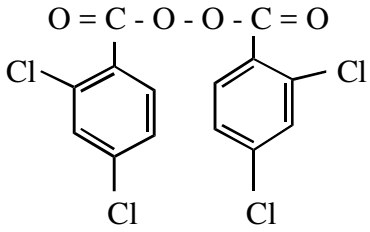
Наибольшее распространение в отечественной практике получили пероксид бензоила, пероксид 2,4-дихлорбензоила, третбутилпербензоат, пероксид ди-трет-бутила. Пероксиды последних двух типов можно использовать только в том случае, если каучуки содержат винильные группы. Их применяют и при наполнении каучуков техническим углеродом.

Пероксид бензоила был первым пероксидом, использованным в промышленности.



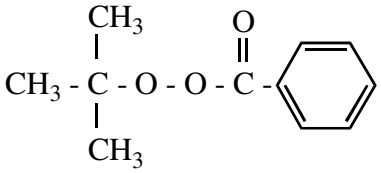
Он распадается на радикалы при температуре 104-127$^0$С, поэтому резиновые смеси склонны к подвулканизации. Продукты разложения пероксида бензоила (бензол, бензойная кислота и углекислый газ) являются летучими веществами, поэтому для предотвращения пористости изделия вулканизацию необходимо проводить под давлением. Пероксид бензоила особенно пригоден для обеспечения адгезии силиконовой резины к металлам.

Пероксид 2,4-дихлорбензоила (ПДХП) является наиболее распространенным вулканизующим агентом для силоксановых каучуков, температура его термического разложения недостаточно высока, вследствие чего необходимо предпринимать специальные меры для предотвращения подвулканизации. Продукты разложения ПДХП фактически нелетучи, и поэтому повышенное давление для предотвращения пористости при вулканизации не требуется. Поэтому ПДХП является более универсальным вулканизующим агентом, чем другие пероксиды.



Трет-Бутилбензоат (ТБПБ) разлагается при 138-149$^0$С, что обеспечивает смесям высокую устойчивость к подвулканизации.

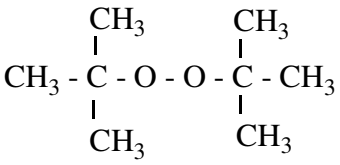
ТБПБ удобен для процессов переработки, требующих высокотемпе-



ратурной вулканизации, например, для получения некоторых типов губчатых резин.

Ко второй группе пероксидов относятся:

1. Ди-третбутилпероксид (ДТБП) является превосходным вулканизующим агентом для силоксановых каучуков, содержащих винильные боковые группы.



При изменении концентрации ДТБП в широких пределах получают резины с близкими свойствами. Термическое разложение ДТБП протекает при температуре 149-171 $^0$C.

ДТБП очень летуч ($T_{кип}$ = 110 $^0$C), а температура вспышки 13 $^0$C. Поэтому вулканизацию следует проводить под давлением.

Продукты разложения ДТБП (ацетон и метан) легко удаляются из смеси во второй стадии вулканизации в термостате. Они не оказывают такого вредного влияния на силоксановые полимеры, как другие продукты превращения пероксидов. Поэтому продолжительность второй стадия вулканизации в смесях с ДТБП менее длительна.

ДТБП не реагируют с воздухом или с активными наполнителями, вследствие чего они применяются в процессах, при которых затруднено формование, а также в электропроводящих резиновых смесях.

Из-за низкой температуры вспышки ДТБП используют в виде маточной смеси. Статический разряд, возникающий при вальцевании, воспламеняет ДТБП.

2. Пероксид дикумила (ПДК) применяют для вулканизации смесей как наполненных кремнекислотой, так и техническим углеродом. Он нелетуч и поэтому его часто предпочитают ДТБП при составлении смесей с техническим углеродом. Пероксид дикумила распадается при 138-149 $^0$C. Как и ДТБП, он используется главным образом для вулканизации винилсодержащих силоксановых полимеров. При комнатной температуре ПДК нелетуч. Продукты превращения ПДК ($\alpha,\alpha$-диметилбензиловый спирт и ацетофенон) нелетучи в такой степени, чтобы позволить значительно уменьшить величину давления при вулканизации, однако ПДК уступает в этом отношении пероксиду дихлорбензоила.

Благодаря высокой температуре разложения ПДК полезен в таких процессах переработки, где возникает необходимость преодолевать склонность смеси к подвулканизации. Для смесей, содержащих ПДК, при вулканизации массивных изделий необходима более длительная вторая стадия вулканизации, чем при использовании ДТБП, но меньшая, чем с большинством других пероксидов. При вулканизации смесей с ПДК в присутствии воздуха наблюдается тенденция к ингибированию процесса под действием воздуха. В отличие от ДТБП необходимо строго контролировать концентрацию пероксида кумила для получения оптимальных физико-механических показателей.

3. 2,5-Диметл-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан. По типу химических реакций напоминает ди-трет-бутилпероксид. Он разлагается при 149-171 $^0$C. Смеси с этим пероксидом можно готовить заранее, например за 8 недель до их использования. Его можно вводить в смеси с техническим углеродом. Этот пероксид используется для сшивания, как винилсилоксановых полимеров, так и диметилсилоксановых. Продукты разложения

летучи, что вызывает необходимость внешнего давления при вулканизации.

Ниже приведены стандартные рецепты для силоксановых каучуков (масс. ч.):

| | СКТ | СКТВ1 |
|---|---|---|
| Каучук | 100 | 100 |
| Активная синтетическая кремнекислота У-333 | 50 | 50 |
| Оксид цинка | 5,0 | - |
| Пероксид бензоила | 4,0 | - |
| Пероксид дикумила | - | 0,3 |

Для достижения лучших свойств перед вулканизацией смеси рекомендуется дать "вылежку" в течение 6-24 ч.

Для вулканизации резиновых смесей принят двухстадийный режим. Вулканизацию в прессе проводят под давлением 30-50 Мпа в течение 10-20 мин. при 120-150 $^0$С (в зависимости от типа каучука и типа пероксида с предварительным медленным повышением температуры и охлаждением резин в прессе после завершения вулканизации). На второй стадии (довулканизации) изделие прогревают в термостате (обязательно с воздушной циркуляцией при 200 - 250 $^0$С в течение 6-24 ч.

Шприцованные изделия вулканизуют горячим воздухом в туннельных печах непрерывным методом.

Усадка резин при вулканизации в прессе составляет 2-3 %, в термостате - 3÷4 %.

В состав промышленных смесей на основе силиконовых каучуков (по сравнению со стандартным) входят также стабилизаторы резиновых смесей, предотвращающие подвулканизацию, и стабилизаторы, защищающие вулканизаты от термоокислительного старения.

В таблицах 5.4 и 5.5 приведены свойства вулканизатов стандартных и серийных резиновых смесей.

Стойкость к термическому старению может быть повышена путем введения в состав резиновых смесей оксидов железа (III), а также некоторых солей железа, например оксалатов.

Таблица 5.4 – Свойства стандартных вулканизатов силоксановых каучуков СКТ и СКТВ1

| Свойства | СКТ | СКТВ1 |
|---|---|---|
| Условная прочность при растяжении, МПа, не менее | 5 | 3,7 |
| Относительное удлинение при разрыве, %, не менее | 276 | 150 |
| Остаточное удлинение, % | 4 | 5 |
| После нагревания, 72 ч.. Температура, $^0$С | 200 | 250 |

| | | |
|---|---|---|
| Прочность при растяжении, МПа, не менее | 4,2 | 2,6 |
| Относительное удлинение, %, не менее | 220 | 120 |

Таблица 5.5 - Свойства резин на основе силоксановых каучуков различных марок

| Показатели | СКТ | СКТВ | СКТВ-1 | СКТФВ-1 |
|---|---|---|---|---|
| Условная прочность при растяжении, МПа | 6,5 | 8,0 | 7,8 | 8,5 |
| Относительное удлинение, % | 450 | 600 | 800 | 600 |
| Коэффициент морозостойкости<br>при - 80 $^0$C<br>при - 70 $^0$C | <br>0,7<br>0,0 | <br>0,5<br>0,0 | <br>0,6<br>0,0 | <br>1,0<br>0,8 |
| Остаточная деформация при сжатии в течение 24 ч при 250 $^0$C | - | 85 | 45 | 50 |
| Твердость по Шору А<br>исходная<br>после нагревания в прессе при 200 $^0$C в течение 24 ч. | <br>55<br>- | <br>55<br>20 | <br>60<br>58 | <br>57<br>52 |
| Эластичность по отскоку, %<br>исходная<br>после нагревания в прессе при 200 $^0$C в течение 24 ч. | <br>35<br>- | <br>35<br>17 | <br>40<br>38 | <br>38<br>30 |

Старение полисилаксановых резин имеет весьма специфический характер. Выделяют три принципиально различающихся вида старения этих резин:

1. При свободном доступе кислорода;
2. В вакууме с удалением летучих продуктов распада;
3. При ограниченном доступе кислорода и затрудненном удалении летучих веществ.

Неорганическая цепь полисилоксанов проявляет исключительную инертность в реакциях, протекающих по свободнорадикальному механизму, например, в реакциях окисления, но легко подвергается гетеролитическому механизму старения. При свободном доступе кислорода и температурах около 250 $^0$C старение полисилоксановых резин определяется окислением органического обрамления и деструкцией цепи. На первой стадии процесса преобладает деструкция, приводящая к уменьшению пространственной сетки. В дальнейшем в большей мере проявляется сшивание, что приводит к снижению относительного удлинения и в конечном счете к превращению резин в хрупкий материал. При ограниченном доступе воздуха преобладает гетеролитическая деструкция, вызываемая продуктами распада и развивающаяся намного быстрее окислительной деструкции. В некоторых случаях гетеролитическая деструкция активируется водой, сорбированной при комнатной температуре кремнеземным наполнителем.

Деструкции пространственной сетки в присутствии кислорода способствуют группы и связи, которые образуются в процессе вулканизации и легче вовлекаются в окислительный процесс, чем боковые метильные группы исходного полимера. Согласно правилу, сформулированному А.С. Кузьминским, стабильность поперечных связей в теплостойких резинах должна быть не ниже, чем стабильность главных молекулярных цепей, независимо от того, подвергаются ли они действию статической или динамической нагрузке.

Некоторые фирмы поставляют силиконовые каучуки в виде маточных смесей каучука с наполнителем. Тогда остальные ингредиенты (пероксиды в частности) вводятся перед переработкой смеси. Изготовляются также отдельные смеси с наполнителем и смеси с пероксидом. В этом случае перед переработкой проводят смешение этих маточных смесей. Соотношение этих компонентов зависит от того, какова требуется твердость вулканизатов.

Склонность силиконовых резиновых смесей к подвулканизации определяется температурой термического разложения пероксида. Технолог имеет возможность варьировать между температурой и продолжительностью вулканизации для достижения оптимального результата при использовании любого пероксида.

Большая продолжительность подвулканизации указывает, что имеется достаточно времени для растекания смесей в форме до начала вулканизации, но, кроме того, и на необходимость длительного цикла формования. Склонность к подвулканизации можно уменьшить, подбирая вулканизующий агент с высокой температурой разложения. Так, например, пероксид 2,4-дихлорбензоила, который распадается при 93,5 $^0$С, быстрее достигает температуры термического разложения, чем пероксид ди-трет-бутила, который разлагается при 149 $^0$С. У каждого пероксида имеется свой интервал температур вулканизации. Склонность смеси к подвулканизации уменьшают, используя температуру ближе к нижнему пределу интервала температур вулканизации и, тем самым уменьшают скорость термического разложения пероксида. При вулканизации изделий простой формы можно использовать высокие температуры и короткие циклы формования, но при вулканизации изделий сложной формы следует снижать температуру формования.

Способность смеси силоксанового каучука растекаться и полностью заполнять полость формы зависит также от вязкости смеси при температурах формования, которая, в свою очередь, зависит от типа вулканизующего агента. Хотя вязкость любой смеси на основе силоксанового каучука уменьшается с повышением температуры, при нагревании достигается такой момент, когда скорость вулканизации превышает скорость размягчения смеси и вязкость смеси возрастает. Если к этому моменту полость

формы не заполнилась полностью смесью, то наблюдается подвулканизация и возникают дефекты на изделии.

**Ингибирование вулканизации воздухом**. Кислород воздуха реагирует с пероксидом, разрушая свободные перекисные радикалы. В формовых изделиях содержащийся в заготовке воздух может привести к появлению невулканизованных участников ("гнилые места").

Если ингибирование вулканизации имеет место, то его можно уменьшить правильным подбором вулканизующих агентов.

**Получение шприцованных изделий**. Смеси, предназначенные для шприцевания, заметно не отличаются от смесей для формовых изделий. Обычно в смеси для шприцевания вводят наполнитель для уменьшения липкости смеси и обеспечения гладкости поверхности шприцованного изделия. Для этого в смесь вводят сравнительно большое количество недорого наполнителя.

Вулканизацию шприцованных изделий осуществляют, как правило, горячим воздухом. Для вулканизации коротких шприцованных заготовок используют паровую вулканизацию.

**Области применения**. Резины на основе силоксановых каучуков применяются в различных областях промышленности, а также для производства изделий медицинского назначения и др.

В радиотехнической, электронной и кабельной промышленности резины из твердых силоксановых каучуков применяются для изоляции проводов, кабелей, моторов и генераторов. В приборостроении они применяются в качестве амортизаторов для защиты точных приборов от вибрации.

Высокие диэлектрические свойства, термо- и морозостойкие, гидрофобность делают силиконовые резины особо эффективными как материал для защиты проводов и кабелей, работающих в жестких условиях. Такие кабели устойчивы к действию воды, в частности морской.

Жидкие силоксановые полимеры хлорного отверждения являются основой различных заливочных, герметизирующих материалов, применяемых для термо-, влаго-, вибро- и электроизоляции деталей и профилей сложной конфигурации.

В судостроительной, авиационной, автомобильной и других отраслях промышленности силоксановые резины применяются для изготовления таких изделий, как виброизолирующие прокладки, диафрагмы, кольца круглого сеченя и др. сечений, антиобледенители, воздуховоды и другие детали, работающие в сложных климатических условиях.

В качестве морозостойких прокладок, амортизаторов силоксановые резины находят широкое применение в холодильной технике и космической технике.

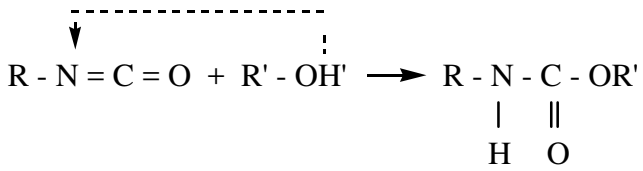
Благодаря своей физиологической инертности изделия из силоксановых каучуков получили широчайшее распространение: в сердечно-сосудистой и пластической хирургии, гинекологии, урологии, ортопедии и травматологии, нейрохирургии и т.д.

**Библиографический список**


1. Корнев Е.А. Технология эластомерных материалов / Е.А. Корнев, А.М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Эксим, 2009. - 504с.
2. Большой справочник резинщика. Ч1. Каучуки и ингредиенты/Под ред. С. В. Резниченко, Б 79 Ю. Л. Морозова.- М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012.-744с.; ил.
3. Шетц М. Силиконовый каучук. Пер. с чешск. - Л.: Химия, 1975. - 210 с.
4. Гринблат М.П. и др. Силоксановые каучуки и резиновые смеси на их основе. - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1979. - 56 с.
5. Синтетический каучук / Под ред. И.В. Гармонова. – Л. : Химия, 1976. – 752 с.
6. Федюкин Д.Л. Технические и технологические свойства резин / Д.Л. Федюкин, Ф.А. Махлис. – М. : Химия, 1985. – 235 с.
7. Вулканизация эластомеров. Под ред. Г. Аллигера и И. Сьетуна. Пер. с англ. – М.: Химия, 1967. – 427 с.
8. Гербова Л.В., Рушанова И.М. Производство изделий медицинского назначения на основе силоксановых каучуков. - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1982. - 44 с.
9. Аксенов В. И. , Золотарев В. Л. Итоги работы российских предприятий по производству синтетического каучука в 2015 году // XXI международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии», Москва, 2016г. : Научная программа / ФГУП "НИИ шинной промышленности" : тезисы докл. / ООО «НТЦ «НИИШП». – Москва, 2016.
10. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.
11. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Казан. Гос. Технол. Ун-т.-Казань: КГТУ,2010. -506с.
12. Hans-Heinrich Moretto, Manfred Schulze, Gebhard Wagner, "Silicones" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a24 057
13. Кремнийорганические каучуки. Электронный ресурс http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2173.html

# 6. Уретановые эластомеры и композиции на их основе

Понятие "полиуретаны" относится к широкому кругу полимерных веществ, содержащих уретановые группы, образующиеся при взаимодействии изоцианатов и гидроксилсодержащих соединений:



Основным общим признаком различных типов уретановых полимеров является наличие в макромолекулярной цепи повторяющихся уретановых групп - NH - COO - .

**Уретановые каучуки** – это сополимеры, содержащие в молекулярной цепи значительное количество повторяющихся уретановых групп, гибкие блоки которых образованы простыми или сложными полиэфирными звеньями или полидиендиолами (мол. масса 1000-3000), а жесткие блоки – изоцианатными, диуретановыми или мочевинуретановыми звеньями.

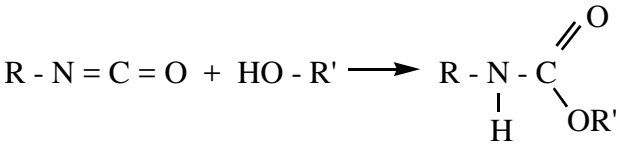
Процесс получения уретановых каучуков (**УК**) включает синтез преполимеров (форполимеров) при взаимодействии олигомеров, содержащих концевые гидроксильные группы (простые или сложные полиэфиры, полидиендиолы), с избытком диизоцианата и взаимодействием образовавшегося полиуретана с агентами удлинения или сшивания цепей (низкомолекулярные алифатические или алкилароматические диолы, диамины, вода). Синтез каучуков проводят в одну или две стадии.

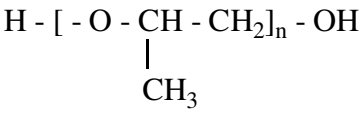
В зависимости от способа переработки различают **литьевые уретановые каучуки** (литье жидкой реакционной смеси в закрытые или открытые формы), **вальцуемые уретановые каучуки**, перерабатываемые по традиционной технологии резиновой промышленности, и **уретановые термоэластопласты**. Последние перерабатываются методами, применяемыми для термопластов.

**Литьевые уретановые каучуки.** Современное производство резиновых изделий, основанное на переработке твердых каучуков, характеризуется многостадийностью, энергоемкостью и большими трудовыми затратами. Перспективным путем дальнейшего совершенствования резинового производства является использование при изготовлении резиновых изделий жидких каучуков с последующим их отверждением. Примером такого метода изготовления резиновых изделий является литьевой метод изготовления уретановых каучуков и изделий из них.

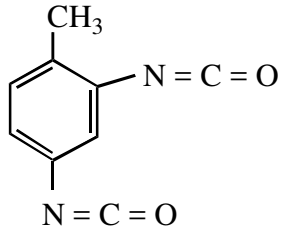
Уретановые каучуки получают взаимодействием простых или сложных полиэфиров с молекулярной массой 1000-5000, содержащих концевые

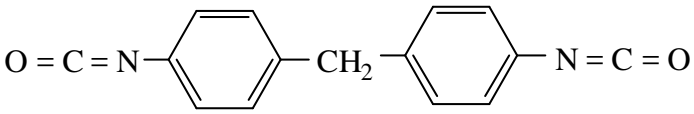
гидроксильные группы, с диизоцианатами. Эта реакция протекает с высокой скоростью по схеме:

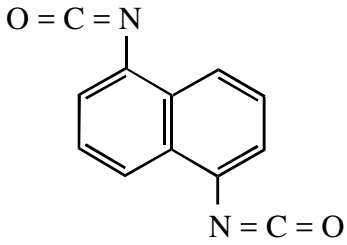


В качестве исходного сырья для производства литьевых УК представляют полимеры оксида пропилена 

и тетрагидрофурана $H[-O(CH_2)_4]_nOH_n$ - это жидкие продукты с вязкостью 300-500 мПа·с (25 $^0$C).

В качестве диизоцианатов чаще всего применяют 2,4-толуилендиизоцианат 

4,4-дифенилметандиизоцианат 

или 1,5-нафтилендиизоцианат 

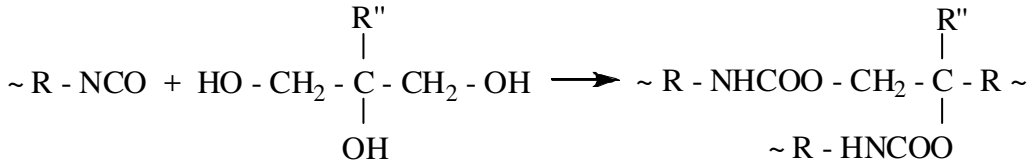
Синтез УК осуществляется или по одностадийному или двухстадийному способу.

На первой стадии синтеза (по двухстадийному способу) образуются низкомолекулярные полимеры с высокореакционными изоцианатными группами (преполимеры):

Преполимеры нестабильны, поэтому или должны быть быстро подвергнуты вулканизации (отверждению) или стабилизированы введением кислых агентов. Из-за малой стойкости преполимеров их удобнее получать на предприятиях, изготавливающих изделия.

На второй стадии синтеза в преполимер вводят низкомолекулярные триолы (например глицерин, триметилолпропан и др.) и осуществляется формование изделий методом литья.

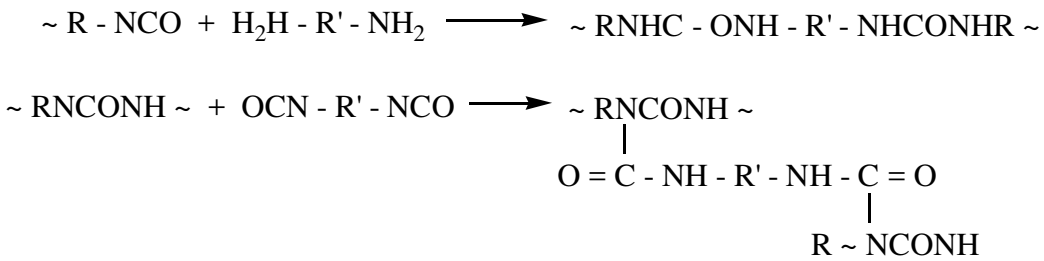
При введении триола происходит одновременно удлинение цепи и образование пространственной структуры:



преполимер сшитый полимер

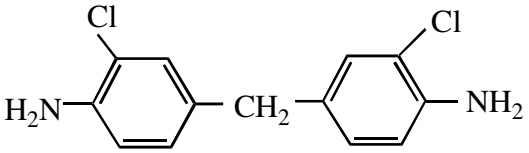
При отверждении преполимеров диаминами сначала происходит удлинение цепи с образованием мочевинных связей

При наличии избытка диизоцианата (или при небольшом недостатке



диамина) происходит образование биуретовых поперечных связей

Для отверждения преполимеров из диаминов наибольшее распространение получил 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан



При получении ПУ и изделий одностадийным способом смешение всех компонентов системы (полиэфира, диизоцианата, отвердителя) производится одновременно с последующим формованием (и отверждением).

Далее будут рассмотрены только каучуки, перерабатываемые на обычном технологическом оборудовании резиновых производств – вальцуемые эластомеры.

**Физические свойства УК.** Уретановые эластомеры являются блок-сополимерами, гибкие блоки которых образованы олигомерными, а жесткие – изоцианатными, диолуретановыми или мочевинуретановыми звеньями.

Плотность УК, полученных из сложных эфиров олигоэфиров или олигодиендиолов, составляет соответственно 1,10-1,26; 1,03-1,10 и 0,93-0,98 кг/м$^3$.

Структурой олигомеров определяется способность УК к кристаллизации. Из простых олигоэфиров наиболее склонны к кристаллизации полимеры на основе политетраметилендиола, тогда как полимеры, полученные из пропилендиола, сохраняют при любых условиях аморфную структуру. Наиболее эффективный метод предотвращения кристаллизации УК – применение олигомеров, полученных из смеси мономеров. Склонность УК к кристаллизации снижается также при снижении молекулярной массы олигомеров или повышении плотности вулканизационной сетки.

Все УК характеризуются высокой износостойкостью при умеренных температурах. УК имеют удовлетворительные диэлектрические свойства, которые несколько ухудшаются вследствие гидрофильности эластомеров при их контакте с водой.

Ниже приведены диэлектрические свойства уретановых каучуков:

| | |
|---|---|
| Удельное электрическое сопротивление, Ом·см | $1{,}1 \cdot 10^{15}$ |
| Тангенс угла диэлектрических потерь | 0,016-0,096 |
| Диэлектрическая проницаемость | 4,5-7,5 |

## 6.1 Эластомерные композиции на основе вальцуемых уретановых каучуков

Основными преимуществами вальцуемых уретановых каучуков перед другими типами уретановых эластомеров являются следующие:

- возможность переработки на обычном оборудовании резиновой промышленности;
- возможность получения резин, обладающих свойствами, характерными для всех типов эластомеров (высокая прочность и износостойкость, маслобензостойкость и т.д.) с твердостью от 40 до 95 ед. по Шору, что значительно расширяет области использования уретановых эластомеров;
- возможность получения резинотканевых материалов с высоким сопротивлением раздиру и тонкостенных резинотехнических изделий (технические пластины, диафрагмы, резиновые детали звукозаписывающей аппаратуры и т.п.);
- резины на основе вальцуемых каучуков превосходят другие типы уретановых эластомеров по ряду важных эксплуатационных свойств: имеют меньшую ползучесть; эксплуатация возможна при более высоких температурах (до + 120 $^0$C), в то время как изделий из литьевых и термопластичных эластомеров до + 80 $^0$C; имеют более высокую стойкость к действию ионизирующих излучений.

Выпускаются предельные и непредельные вальцуемые уретановые каучуки на основе сложных и простых полиэфиров и полиэфирамидов, по-

лучаемые с использованием диизоцианатов. При синтезе ненасыщенных каучуков часть олигомера заменяют ненасыщенным диолом. Молекулярная масса каучуков 20-50 тыс.; они растворимы в ацетоне, этилацетате, метилэтилкетоне; ненасыщенные каучуки содержат антиоксиданты.

Способность к переработке вальцуемых УК сильно зависит от их структуры. Структурой полимера определяется и выбор вулканизующей системы для эластомерной композиции (таблица 6.1).

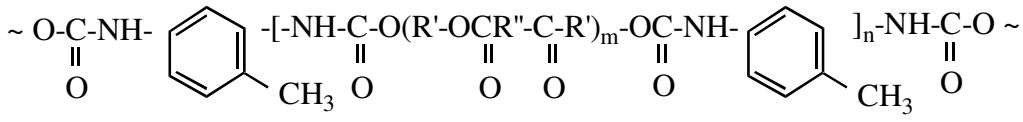
Таблица 6.1 – Вальцуемые уретановые эластомеры

| Структура полимера | Характер полимера | Вулканизующая система |
|---|---|---|
| Полиэфируретаны | Каучук | Пероксиды или диизоцианаты |
| Полиоксигликольуретаны | Каучук | Сера или пероксиды |
| Полиэфируретан, термопластичный | Пластик | - |
| Полиэфирамидуретан | Каучук | Формальдегид или диизоцианаты |

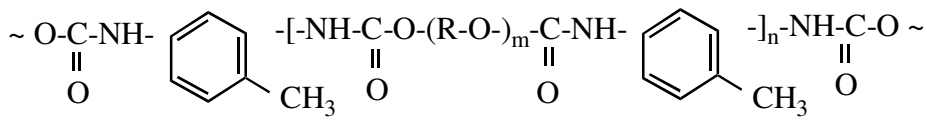
В зависимости от состава исходных компонентов УК могут быть разделены на следующие группы:

1. Насыщенные УК на основе сложных полиэфиров - СКУ-8, СКУ-8ПГ (Россия), вибратаны и джентаны (США), урепаны (Германия), гураны (Франция).
2. Непредельные уретановые каучуки на оснвое сложных полиэфиров - СКУ-50 (Россия), эластотаны, формрезы (США), гураны 410, 420, 460 и др. (Франция).
3. Непредельные уретановые каучуки на основе простых полиэфиров - СКУ-ПФ (Россия), адипрены С и СМ (США).
4. Уретановые каучуки на основе полиэфирамидов - вулкапрен (Великобритания) и др.

Схематическое строение вальцуемых УК на основе простых и сложных полиэфиров может быть представлено следующим образом:




Полимер на основе сложного полиэфира




Полимер на основе простого полиэфира

Присутствие в цепях уретановых полимеров различных полярных групп (в первую очередь, уретановых и карбонильных) приводит к образованию вторичных химических связей между цепями. Степень прочности этих вторичных связей определяется мольной энергией когезии для различных органических групп (ккал/моль):

| | | |
|---|---|---|
| $-CH_2-$ | Углеводород | 0,68 |
| -C-O-C- | Простой эфир | 1,00 |
| -COO- | Сложный полиэфир | 2,90 |
| $C_6H_4-$ | Ароматическая | 3,90 |
| -CONH- | Амид | 8,50 |
| -OCONH- | Уретан | 8,74 |

Приведенные величины дают представление о степени притяжения различных органических групп; в длинных полимерных цепях эти величины могут несколько меняться в зависимости от гибкости цепей и степени их ориентации.

Различная способность сложноэфирных и простых эфирных связей к межмолекулярному взаимодействию с другими полярными группами в цепях полимеров обуславливает различие в некоторых свойствах полиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров. Так, например, резины из сложных УК превосходят резины на основе простых полиэфиров по прочности и стойкости к истиранию, меньше набухают в неполярных растворителях, но уступают последним по низкотемпературным свойствам.

Свойства вулканизатов из вальцуемых УК определяются также природой поперечных связей, образующихся при структурировании полимеров.

Связи -C-C-, возникающие при пероксидной вулканизации УК, обеспечивают низкие остаточные деформации резин, в то время как аллофонатные связи, образующиеся при структурировании тех же полимеров диизоцианатами, придают резинам повышенное сопротивление раздиру и высокую твердость.

### 6.1.1 Характеристика промышленных вальцуемых УК

Ассортимент типов и марок УК, выпускаемых в различных странах, отличается довольно большим разнообразием.

Молекулярная масса вальцуемых УК составляет около 30000. Переработка полимеров с более высокой молекулярной массой затруднена вследствие высокого теплообразования. Насыщенные каучуки стабильны при хранении, их можно хранить при нормальных условиях в течение 1-2 лет. Наиболее стабильны каучуки с концевыми гидроксильными группами.

В каучуки, содержащие ненасыщенные связи, для продления сроков их хранения вводят антиоксиданты.

**К насыщенным УК** сложноэфирного типа, производимым отечественной промышленностью, относятся СКУ-8 и СКУ-8ПГ (получаемые соответственно из линейного гомоолигоэфира и из сополимера олигоэфира с боковыми метильными группами). Зарубежными аналогами этих каучуков являются, например, урепан 600 и дженепан S (из гомоолигоэфиров), урепан 640 и дженепан SR (из сополимерных олигоэфиров).

**К ненасыщенным УК** относятся СКУ-50 и СКУ-ПФ (соответственно из сложного и простого олигоэфира).

Ниже приведен стандартный рецепт резиновой смеси на основе СКУ-ПФ, предназначенной для определения физико-механических свойств (масс. ч.):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Каучук СКУ-ПФ | 100 | Технический углерод N330 | 50 |
| Сера | 1,5 | Zn – комплекс | 0,4 |
| Тиазол 2МБТ | 3,0 | Оксид цинка | 5,0 |
| Тиазол 2МБТС | 1,0 | | |

Режим смешения (в мин.):

| | | | |
|---|---|---|---|
| Каучук СКУ-ПФ | 0 | Zn-комплекс | 4 |
| Тиазол 2МБТС | 2 | Оксид цинка | 5,0 |
| Тиазол 2МБТ | 3 | Технический углерод | |
| | | Сера | 10 |

Общее время смешения 20 мин.; температура валков $25^0$C. Вулканизацию смесей проводят при 143 $^0$C в течение 60 мин. с последующим охлаждением под давлением.

Вулканизаты имеют следующие свойства:

| | |
|---|---|
| Напряжение при удлинении, МПа | |
| 100 % | 2,7 |
| 300 % | 12,8 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 26,7 |
| Относительное удлинение, % | 475 |
| Остаточное удлинение | 20,0 |

**Каучуки "Urepan".** Среди вальцуемых УК, производимых зарубежными фирмами, большим спросом на европейском рынке пользуются УК фирмы Bajer, выпускаемые под торговым названием "Урепан" (Urepan).

Изготавливаются два типа каучуков Урепан:

а) на основе сложных полиэфиров:

- Urepan 600, каучук, сшиваемый изоцианатами.

- Urepan-640 и 641; Urepan VP PU 0332. Это каучуки, сшиваемые пероксидами.

б) на основе простых полиэфиров:

- Urepan VP PU 0361, сшиваемый серой.

Торговые марки каучуков Urepan обозначаются трехцифровым кодом. Цифра, соответствующая количеству сотен, характеризует химический состав полимера: 6 - обозначает, что данный каучук синтезирован на основе сложного полиэфира, 7 - на основе простого полиэфира. Две последующие цифры - для обозначения типа сшивающих агентов, применяемых в данной группе каучуков: цифры от 00 до 19 - для каучуков, сшиваемых изоцианатми; от 20 до 39 - для каучуков, сшиваемых серой и от 40 до 59 - для каучуков, сшиваемых пероксидами.

Модифицированные уретановые каучуки (VP PU 0332 и др.) соответствуют основным торговым маркам этих каучуков:

VP PU 0332 - Urepan 642

VP PU 0359 - Urepan 620

VP PU 0361 - Urepan 720.

Характеристики торговых марок каучуков Urepan приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 - Характеристика торговых марок каучука Urepan

| Свойство | Urepan | | |
|---|---|---|---|
| | 600 | 640 G | 641 |
| Химический состав | Полиэфир, модифицированный изоцианатом | Полиэфир модифицированный изоцианатом, содержащий 1,5 % Stabaxol P | Полиэфир, модифицированный изоцианатом, содержащий 1,5 % Stabaxol P* и 0,5 % стеариновой кислоты |
| Сшивающий агент | Изоцианат | Пероксид | Пероксид |
| Выпускная форма | Желто-коричневые диски, воскообразные | Желто-коричневые гранулы, вязкоэластичные | Желто-коричневые диски, вязкоэластичные |
| Вязкость по Муни ML 4 (100 $^0$C) | 26 ± 6 | 50 ± 10 | 50 ± 10 |
| Плотность (г/см$^3$) | 1,22 | 1,22 | 1,13 |
| Растворимость | Растворим только в диметилсульфоксиде и диметилформамиде | Растворим в эфирах и кетонах, диметилсульфоксиде, ароматических растворителях; в хлорированных углеводородах не растворим | Растворим в эфирах и кетонах, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, ароматических растворителях; в хлорированных |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | | углеводородах не растворим |
| Срок хранения | Не менее 6 месяцев, в заводской упаковке | Не менее 6 месяцев, в заводской упаковке | Не менее 6 месяцев, в заводской упаковке |
| Свойство | Urepan | | |
| | VP PU 0332 | VP PU 0359 | VP PU 0361 |
| Химический состав | Полиэфир, модифицированный изоцианатом и содержащий 1,5 Stabaxol P | Полиэфир, модифицированный изоцианатом | Полиэфир, модифицированный изоцианатом |
| Сшивающий агент | Пероксид | Сера | Сера |
| Выпускная форма | Желто-коричневые диски, вязкоэластичный | Желто-коричневый гранулят, вязкоэластичный | Сера |
| Вязкость по Муни ML 4 (100 $^0$C) | ~ 50 | ~ 50 | ~ 50 |
| Плотность (г/см$^3$) | 1,20 | 1,20 | 1,07 |
| Растворимость | Растворим в эфирах и кетонах, диметилсульфоксиде, ароматических растворителях; в хлорированных углеводородах не растворим | Растворим в эфирах и кетонах, диметилсульфоксиде, ароматических растворителях; в хлорированных углеводородах не растворим | Растворим в эфирах и кетонах, диметилсульфоксиде, ароматических растворителях; в хлорированных углеводородах не растворим |
| Срок хранения | Не менее 6 месяцев, в заводской упаковке | Не менее 6 месяцев, в заводской упаковке | Не менее 6 месяцев, в заводской упаковке |

* Stabaxol P (Rhenogran P-50/EVM) - поликарбодиимид.

## 6.2 Сшивающие агенты

В качестве сшивающих агентов для насыщенных каучуков сложноэфирного типа используют обычно димер толуилендиизоцианата или его смесь с пероксидом кумила. Первый распадается в условиях вулканизации (130-150 $^0$C) на диизоцианат, NCO-группы которого присоединяются к уретановым группам макромолекулы с образованием аллофонатных связей. В состав вулканизующей группы вводят обычно амины, которые катализируют распад димера и удлиняют основную цепь с образованием замещенных аминогрупп. При взаимодействии последних с NCO-группами возникают дополнительные биуретовые поперечные связи, что приводит к улучшению механических свойств вулканизатов.

При пероксидной и серной вулканизации (последнюю используют для ненасыщенных каучуков) образуются более прочные, но короткие химические поперечные связи, затрудняющие ориентацию макромолекул. Поэтому резины с такими вулканизующими системами имеют более низ-

кие модули, прочность и твердость (таблица 6.3), а также меньшую остаточную деформацию сжатия.

Таблица 6.3 – Свойства вулканизатов вальцуемых уретановых каучуков

| Показатели | Урепан 600 (а) | СКУ-8 (а) | Урепан 640 (б) | СКУ-8ПГ (б) | СКУ-50 (в) | Адипрен С (в) | СКУ-ПФ (в) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Модуль при 100 % удлинении, МПа | 5,6 | 2,0 | 20, | 2,5 | 4,0 | 3,0 | 2,8 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 37 | 35 | 30 | 22 | 35 | 33 | 32 |
| Относительное удлинение, % | 650 | 450 | 450 | 350 | 570 | 450 | 540 |
| Сопротивление раздиру, кн/м | 45 | 86 | 27 | 60 | 110 | - | 45 |
| Твердость по ТМ-2 | 90 | 90 | 61 | 65 | 70 | 60 | 70 |
| Истираемость, $см^3/(квт·ч)$ | 60 | 75 | 60 | 50 | 70 | 70 | 70 |
| Эластичность по отскоку, % | 49 | 24 | 40 | 36 | 20 | 38 | 35 |
| Температура хрупкости, $^0C$ | - 47 | - 34 | - 35 | - 35 | - 35 | - 75 | - 75 |

Результаты, приведенные в таблице, были получены при испытании вулканизатов из резиновых смесей «а», «б» и «в» (помечены в 1-й графе таблицы), состав которых представлен ниже:

Рецепт "а"

| | |
|---|---|
| Эластомер | 100 |
| Димер толуилендиизоцианата (2,4 ТДИ) | 12 |
| Триэтаноламин | 0,5-1,0 |
| Стеариновая кислота | 0,5 |
| Технический углерод П-803 | 50 |

Рецепт "б"

| | |
|---|---|
| Эластомер | 100 |
| Пероксид дикумила | 5,0 |
| Стеариновая кислота | 0,5 |
| Технический углерод П-803 | |

Рецепт "в"

| | |
|---|---|
| Эластомер | 100 |
| Сера | 1,5 |
| Тиазол 2МБТС | 3,0 |
| Тиазол 2МБТ | 1,0 |
| Цинк-хинолиновый комплекс | 0,4 |

**Сшивание диизоцианатами.** Рецептура резиновых смесей обычно состоит из 100 масс. ч. полимера (Урепан 600) и 8-10 масс. ч. диизоцианата (2,4 ТДИ).

Для получения вулканизатов с более высокой твердостью эта рецептура может быть модифицирована двумя способами. Первый из них – это введение в состав композиции технического углерода или кремнекислоты. Так как с наполнителем в полимер может быть введено дополнительное количество влаги, то хранить и обрабатывать смеси необходимо в тех же условиях, что и каучуки.

Вторым способом получения высокотвердого продукта является введение в полимер избытка изоцианата, который реагирует с эквивалентным количеством удлинителя цепи. В качестве последнего применяют бифункциональные ароматические или алифатические диолы, например диэтилол (таблица 6.4) или триолы.

Таблица 6.4 – Свойства диизоцианатных вулканизатов на основе урепана 600

| Состав / показатели | Дозировка, масс. ч. | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Урепан 600 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Стеариновая кислота | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Технический углерод HAF | 20 | - | - | 20 |
| Диэтилолгидрохинон | - | 12,5 | 25,9 | - |
| 2,4 ТДИ | 10 | 30 | 50 | 10 |
| Ускоритель | 0,5 | 0,3 | 0,3 | - |
| Режим вулканизации | | | | |
| Температура, $^0$C | 150 | 130 | 130 | 130 |
| Продолжительность, мин. | 5 | 10 | 10 | 10 |
| Выдержка после вулканизации | 15 ч. при 110 $^0$C | | | |
| Свойства вулканизатов | | | | |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 23,9 | 23,9 | 28,1 | 21,7 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 650 | 450 | 310 | 680 |
| Сопротивление раздиру, кгс/см | 47 | 42 | 75 | 42 |
| Твердость по Шор А | 84 | 92 | 96 | 84 |
| Остаточная дефрмация сжатия после выдержки в течение 24 ч. при 70 $^0$C, % | 35 | 40 | - | 35 |

Вследствие высокой реакционной способности изоцианатные группы могут вызвать рост цепи и сшивание сразу же при введении структурирующего агента в полимер.

Скорость этих реакций зависит от температуры. Они протекают даже при комнатной температуре, поэтому смеси имеют ограниченный срок годности (3-5 суток); при температуре ниже нуля срок хранения увеличивается до двух недель.

С повышением температуры скорость вулканизации возрастает, и при 130 $^0$С для полной вулканизации достаточно 30 минут.

Для сокращения продолжительности процесса могут быть использованы специальные ускорители – органические соли свинца (вулкацит 600, десморапид ДА) или амины. Эти ускорители эффективны при температурах не ниже 90 $^0$С, поэтому в их присутствии продолжительность хранения смесей не изменяется.

Для улучшения физико-механических свойств вулканизатов рекомендуется проводить дополнительную вулканизацию. Обычно она осуществляется посредством выдержки ("вылежки") вулканизатов при комнатной температуре в течение 8 дней или, когда это необходимо, в течение нескольких часов при 110 $^0$С.

Вулканизаты, полученные с использованием в качестве структурирующего агента диизоцианата, по химической структуре сходны с литьевыми уретановыми эластомерами: они состоят из длинных полимерных цепей, сшитых аллофоновыми и биуретовыми связями.

**Сшивание пероксидами.** Сшивание каучуков Urepan 640 G и Urepan 641 осуществляется пероксидами. При пероксидной вулканизации образуются более прочные химические связи между полимерными цепями, чем при вулканизации изоцианатами. Наличие прочных и относительно коротких поперечных связей оказывает существенное влияние на свойства вулканизатов. Длинные полярные цепи уже не обладают прежней свободой и поэтому многие свойства, обусловленные физическим взаимодействием цепей, значительно ухудшаются. С другой стороны, сильные химические связи препятствуют скольжению цепей друг относительно друга, когда образцы вулканизатов находятся под напряжением, благодаря этому снижается остаточная деформация сжатия вулканизатов.

В качестве пероксидов для вулканизации уретановых каучуков применяются диалкилдиарилалкил- или алкиларилалкил пероксиды, например: дикумилпероксид; трет-бутилкумилпероксид; трет-бутилкумилпероксид; 2,5-диметил-2,5-ди-третбутилперокси-гексан; ди-третбутилпероксид и трет-бутилкумилпероксид. Ди-третбутилпероксид, впрочем, применяется очень редко, только в специальных случаях, так как этот продукт обладает высокой летучестью.

1,4-бис(трет-бутилизопропил)бензол придает смесям высокую стабильность при переработке; вулканизаты имеют лишь слабый запах.

Дибензоилпероксид разлагается значительно легче и потому для сшивания каучуков типа урепан 640, урепан 641, урепан VP PU 0332 применяется очень редко. Вулканизаты с этим пероксидом имеют слабый запах, который, впрочем, может быть практически полностью устранен путем введения в состав композиции карбодиимида (Stabaxol P).

Дозировка пероксида значительно влияет на свойства вулканизатов. При его избытке получают вулканизаты с высокой плотностью сшивания, высокими показателями твердости и модуля, но малым относительным удлинением. В не меньшей степени отражается концентрация пероксида на усталостной выносливости вулканизатов, теплообразовании при динамических воздействиях, на остаточной деформации сжатия.

В результате использования только органических пероксидов степень вулканизации может оказаться недостаточно высокой. Для получения вулканизатов с высокой плотностью сшивания в состав композиций вводятся так называемые соагенты вулканизации, например, триаллилцианурат (Rhenofit TAC/S). Применение соагента позволяет одновременно уменьшить дозировку пероксида в композиции.

Для структурирования ненасыщенных вальцуемых уретановых каучуков требуется меньшее количество пероксида, чем для вулканизации насыщенных каучуков (не более 2,5 масс. ч. продукта, содержащего 40 % активного пероксида). Для получения, например, резин из СКУ-50 с хорошими свойствами достаточно ввести в композицию 1 масс. ч. α,α'-ди-трет-бутилперокси-1,4-диизопропилбензола (технических продуктов, содержащих 60 % инертного вещества - интерокс DIPP-40, пероксимон F-40) и 3 масс. ч. триаллилцианурата.

Большие перспективы для рецептуростроения эластомерных композиций открывает использование комбинированных вулканизующих систем (пероксидно-изоцианатных систем). Применение таких систем позволяет в широких интервалах варьировать величину модуля и твердость вулканизатов, а также повысить устойчивость резин к действию горячих масел (таблица. 6.5).

Таблица 6.5 – Влияние 2,4 ТДИ на свойства резин из СКУ-ПФ (дозировка пероксида дикумила - 0,8 масс. ч.)

| Показатели | Дозировка димера 2,4 ТДИ, масс. ч. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14* |
| Напряжение при 300 % удлинении, МПа | 3,2 | 9,6 | 13,6 | 17,4 | 24,5 | 27,9 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 12,4 | 22,2 | 24,8 | 30,6 | 31,6 | 38,7 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 585 | 503 | 433 | 450 | 380 | 400 |
| Остаточное удлинение, % | 11 | 15 | 17 | 17 | 15 | 14 |
| Набухание в ацетоне за 48 ч. при 20 $^0$C, % | 106,9 | 77,6 | 67,3 | 34,0 | 56,3 | 65,0 |

**Сшивание серой.** Использование при синтезе вальцуемых уретановых каучуков в качестве удлинителей диолов, содержащих непредельные связи, позволило получить полимеры (как на основе простых, так и слож-

ных полиэфиров), способные вулканизоваться серой. Химические связи в вулканизатах, структурированных серой, как и в пероксидных вулканизатах, более стабильны, чем в сшитых изоцианатами. Прочность ненаполненных серных вулканизатов невелика, поэтому в такие композиции необходимо вводить усиливающие наполнители.

Низкое содержание двойных связей в полимере требует применения активных ускорительных систем. Комплекс высоких физико-механических свойств достигается при использовании ускорителей Тиазола 2МБТС: Тиазола 2МБТ в соотношении 3-4 : 1-2 масс. ч. В отсутствие Тиазола 2МБТС сопротивление разрыву снижается с 40,0 до 25,0 МПа, в отсутствие Тиазола 2МБТ - до 16 МПа. Указанная дозировка обеспечивает также максимальную стойкость смесей к подвулканизации.

Для обеспечения оптимальной степени сшивания в состав композиций на основе непредельных уретановых каучуков при использовании такой ускорительной группы необходимо вводить специальные активаторы вулканизации – молекулярные комплексы хлоридов или бромидов цинка или кадмия с различными гетероциклическими аминами, например хинолином и т.п. (торговые названия Rhenocure KE 8737, активатор PCD 2098 и др.). Дозировка активаторов колеблется в пределах от 0,35 до 1 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера. Вулканизацию активирует также стеарат кадмия, который вводится в состав композиций в качестве пластификатора (0,5-1,0 масс. ч.). Дозировка серы колеблется в серно-ускорительных системах в пределах 0,75-2,0 масс. ч. Однако, повышение содержания серы более 1,5 масс. ч. нецелесообразно из-за миграции ее на поверхность резин ("выцветание").

Путем изменения дозировки отдельных ингредиентов в пятикомпонентной серной вулканизующей системе (S + Тиазол2МБТ + Тиазол2МБТС + хлористоцинковый комплекс + соактиватор-стеарат цинка) можно в широких пределах варьировать как вулканизационные свойства композиции, так и свойства, влияющие на перерабатываемость композиции на технологическом оборудовании.

При высоких температурах вулканизации резиновые смеси с этой вулканизующей системой склонны к реверсии, поэтому вулканизацию рекомендуется проводить при температурах от 140 $^0$C до максимум 150 $^0$C.

Ускоряющий эффект стеарата цинка проявляется уже при его содержании 0,5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука; при дозировках, превышающих 1-1,5 масс. ч., эффективность действия стеарата цинка снижается.

**Защитные средства от гидролиза.** Уретановые каучуки всех типов подвержены гидролизу вследствие особенностей их химического строения. Эфирные и уретановые группировки полимера расщепляются под действием кислот и щелочных растворов. Следует иметь в виду, что в промышленных уретановых каучуках присутствуют следы кислот, используемых

при синтезе полимера. Для того, чтобы связать эти кислоты в состав композиций из уретановых каучуков вводятся поликарбодиимиды - Stabaxol P или Rhenogran P 50. Последний продукт, кроме того, улучшает перерабатываемость эластомерной композиции на технологическом оборудовании, так как содержит 50 % сополимера этилен-винилацетата, в котором он диспергирован. Все сшиваемые пероксидами типы каучуков Urepan уже содержат 1,5 % стабаксола P (Stabaxol P), а Urepan 641 еще и 0,5 % стеариновой кислоты. Это необходимо учитывать при построении рецептуры эластомерных композиций на основе уретановых каучуков. В состав композиций необходимо вводить минимум 1,5 масс. ч. стабаксола P или 3 масс. ч. реногрaна P 50.

### 6.3 Наполнители и пластификаторы

**Наполнители для сшиваемых изоциатами каучуков.** Композиции на основе каучуков типа Urepan 600, как уже упоминалось, часто не содержат наполнителей. Твердость вулканизатов в таких композициях регулируется лишь посредством введения в них различного количества сшивающих агентов - изоцианатов (Desmodur TT, 2,4 ТДИ и др.) и реакционноспособных компонентов - диолов (Vernetzer 30/40 и др.).

Однако для улучшения физико-механических показателей и снижения стоимости композиций в их составе могут использоваться активные, полуактивные и неактивные наполнители. Уже небольшое количество активного технического углерода или двуокиси кремния ("белая сажа", аэросил) ощутимо повышает твердость и сопротивление вулканизатов разидру. Полуактивные и неактивные наполнители вводятся в состав композиций для улучшения перерабатываемости и для снижения стоимости изделий.

**Наполнители для каучуков, сшиваемых пероксидами и серой.** Для достижения оптимальных свойств вулканизатов в такие композиции вводят наполнители – активные или полуактивные. Как правило, применяется технический углерод типа N330 (HAF) и N550 (FEF). При выборе типа и дозировки наполнителя учитывают его влияние на перерабатываемость и вулканизационные свойства композиции. Руководствуются при этом теми же принципами и опытом, что и при построении рецептуры эластомерных композиций на основе других типов каучуков.

В композициях могут также использоваться "белая сажа" и аэросил. Их преимущество перед техническим углеродом заключается в том, что они содержат меньшее количество влаги.

**Пластификаторы для сшиваемых изоцианатами каучуков.** Для улучшения технологических свойств резиновых смесей на основе вальцуемых уретановых каучуков и улучшения низкотемпературных свойств вулканизатов могут быть использованы пластификаторы. Наибольшее

применение находят эфирные пластификаторы – дибутилфталат, дибутилсебацинат и другие, а также кумароninденовые смолы.

С увеличением дозировки пластификаторов вязкость смеси снижается, но при этом, несколько снижаются и прочностные свойства вулканизатов и их твердость (таблица 6.6).

Таблица 6.6 – Влияние пластификаторов на свойства вулканизатов на основе СКУ-ПФ (дозировка пластификаторов, масс. ч. на 100 масс. ч. полимера)

| Показатели | Без пластификатора | Дибутилсебацинат (масс.ч.) | | Дибутилфталат (масс.ч.) | Кумарон инденовая смола |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 5 | 10 | 5 | 5 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 31,8 | 27,8 | 22,1 | 28,5 | 13,0 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 540 | 584 | 600 | 580 | 590 |
| Остаточное удлинение, % | 6 | 10 | 14 | 8 | 10 |
| Твердость ТМ-2 | 58 | 53 | 48 | 53 | 58 |
| Сопротивление раздиру, кгс/см | 71 | 66 | 57 | 61 | 70 |
| Коэффициент эластического восстановления: | | | | | |
| При - 40 $^0$С | 0,14 | 0,23 | 0,25 | 0,17 | 0,17 |
| При - 50 $^0$С | Образцы замерзли | 0,06 | 0,12 | 0,02 | 0,02 |

Как видно из таблицы, наиболее значительное влияние на свойства вулканизатов оказывает дибутилсебацинат, применение которого позволяет получить вулканизаты, работоспособные при - 50 $^0$С. Дозировка пластификаторов не должна превышать 20 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука из-за миграции их на поверхность вулканизатов.

Описан способ улучшения технологических свойств резиновых смесей при вальцевании, формовании и шприцевании путем смешения полимеров с фенольными олигомерами на смесительном оборудовании. Дозировка олигомеров составляет 2-10 масс. ч. на 100 масс. ч. полиуретана. Добавление фенольного олигомера улучшает также физико-механические свойства и химическую стойкость вулканизатов.

Нафтеновые и парафиновые пластификаторы для уретановых каучуков неприемлемы из-за несовместимости их с полимерами.

При количествах 2,4 ТДИ, превышающих 8 масс. ч., необходимо вводить сшивающий агент 30/10, количество которого должно быть в 0,57 раза меньше количества 2,4 ТДИ.

Таблица 6.7 – Дозировка сшивающих агентов в композициях на основе Urepan 600

| Тип системы | Дозировка, масс. ч. |
|---|---|
| 2,4 ТДИ (Desmodur TT)<br>Без сшивающего агента 30/10<br>в присутствии наполнителей | 10 |
| 2,4 ТДИ (Desmodur TT)<br>Без сшивающего агента 30/10<br>В присутствии относительно большого количества наполнителей | 12 |
| 2,4 ТДИ (Desmodur TT)<br>Без или с наполнителями в присутствии сшивающего агента 30/10 | 8-60 |
| Органическая соль свинца (Desmorapid DA) | 0,1-0,3 |

Пример: при содержании 2,4 ТДИ 30 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука Urepan 600 в композицию должно быть введено (30-8)×0,57 = 12,5 масс. ч. сшивающего агента 30/10.

Дозировка ингредиентов в композициях на основе каучуков Urepan 640 G, Urepan 641 и Urepan VP PU 0332.

При построении рецептов композиций на основе этих каучуков берется не 100 масс. ч. Полимера, а 101,5 масс. ч. для Urepan 640 G, Urepan VP PU 0332 и 102 масс. ч. для каучука Urepan 641. Это обусловлено тем, что в их составе содержится по 1,5 масс. ч. поликарбодиамида (Stabaxol), а в каучуке Urepan 641 дополнительно 0,5 масс. ч. стеариновой кислоты.

Таблица 6.8 – Средства защиты от гидролиза

| Ингредиенты | масс.ч. |
|---|---|
| Ароматические карбодиимиды<br>Stabaxol P<br>или Rhenogran P 50 | <br>1-3<br>2-6 |
| Высокоактивный технический углерод<br>или<br>полуактивный технический углерод<br>или<br>белая сажа, аэросил<br>или<br>неактивные наполнители | 10-30<br><br>20-50<br><br>10-20<br><br>20-50 и более |
| Стеариновая кислота | 0,5 |

Таблица 6.9 – Дозировка ингредиентов в композициях на основе каучуков Urepan 640 G, Urepan 641 и Urepan VP PU 0332

| Ингредиенты | Масс. ч. |
|---|---|
| Сшивающая система.<br>Пероксид (количество активного вещества, если это торговый продукт) | 1,5-5 |

| | |
|---|---|
| Триаллилцинурат | 0-7 |
| Защитные средства от гидролиза.<br>Ароматический поликарбодиимид (Stabaxol P, дополнительно к уже введенному в полимер) | 1-3 |
| Наполнители.<br>Технический углерод типа N330 (HAF)<br>или полуактивный технический углерод<br>или неактивный технический углерод<br>или активные светлые наполнители<br>или неактивные светлые наполнители | <br>20-50<br>20-80<br>20-100<br>20-50<br>40-100 |
| Пластификаторы.<br>Пластификаторы для снижения твердости вулканизатов (например, дибутилфталат) | 5-30 |
| Пластификаторы, облегчающие переработку композиций (например, дибутилфталат, диоктилфталат, адипиновая кислота)<br>или бутадиен-нитрильный каучук | 2-5<br>5 |

Таблица 6.10 – Дозировка ингредиентов для каучуков Urepan VP PU 0359 и 0361 (масс. ч. на 100 масс. ч. каучука)

| | |
|---|---|
| Сшивающая система.<br>Тиазол 2МБТ (каптакс)<br>Тиазол 2МБТС (альтакс)<br>$ZnCl_2$ - комплекс Тиазола 2МБТС (Rhnocure KE 8737)<br>Стеарат цинка<br>Сера | <br>0-4<br>0-6<br>0,25-1<br>0,25-0,5<br>0,75-2 |
| Защитное средство от гидролиза.<br>Ароматический поликарбоиимид (Stabaxol P) | <br>2-4 |

**Наполнители и пластификаторы.** В качестве этих ингредиентов рекомендуется применять те же продукты, что и применяемые в композициях на основе уретановых каучуков, сшиваемых пероксидами.

### 6.4 Технологические свойства уретановых каучуков

Отечественные и зарубежные вальцуемые каучуки отличаются друг от друга по своим технологическим свойствам. Основное отличие состоит в том, что СКУ-8ПГ, СКУ-50 и СКУ-ПФ имеют большую исходную вязкость (до 150 ед. по Муни) по сравнению с зарубежными аналогами, что может вызвать некоторые затруднения при их переработке на обычном оборудовании заводов резинотехнической промышленности.

Несколько отлично поведение каучуков и при переработке их на вальцах. Так обработка каучука Эластан 455 вызывает незначительное падение вязкости лишь в первые 3-5 мин., а при дальнейшем вальцевании вязкость полимера практически не изменяется. Сложноэфирный каучук СКУ-8ПГ при переработке на вальцах значительно деструктируется (за 30 мин. вальцевания при начальной температуре валков 20 $^0$С наблюдается падение вязкости по Муни при 100 $^0$С со 100 до 30). Причем, чем ниже

температура валков и меньше зазор между ними, тем деструкция каучуков больше. Это необходимо учитывать при изготовлении смесей и их переработке, так как низкая вязкость смесей способствует порообразованию в вулканизатах.

Общие правила, которые должны соблюдаться при изготовлении резиновых смесей из уретановых каучуков заключаются в следующем: перед переработкой уретановых каучуков и смесей из них технологическое оборудование должно быть тщательно очищено от НК и СК (ввиду их несовместимости с уретановыми полимерами) и ингредиентов. Недопустимо попадание оксидов металлов в смеси на основе сложных полиэфиров или полиэфирамидов; нежелательно попадание серы в смеси, содержащие пероксиды, так как это вызывает появление неприятного запаха.

Количество обрабатываемых на вальцах смесей из отечественных уретановых каучуков должно составлять не более половины от количества допустимого для НК. Температура валков в начале изготовления смеси должна быть минимальной, так как в процессе изготовления, особенно при введении технического углерода, возможно повышение температуры до 120 $^0$С, что может вызвать подвулканизацию смеси.

Ниже приведены режимы изготовления резиновых смесей на основе СКУ-8ПГ с использованием в качестве структурирующего агента пероксимона F-40: роспуск каучука на вальцах в течение 3-4 мин.; введение пластификатора (стеариновая кислота или стеарат кадмия) на 5-й минуте; одновременное введение небольшими порциями технического углерода П-324 и пероксида в течение 8-10 мин.; обработка смеси на тонком зазоре в течение 5-6 мин.; съем смеси с вальцев листами толщиной 3-6 мм и охлаждение ее на воздухе. Общая продолжительность изготовления смеси 20-25 мин. Введение технического углерода без пероксимона F-40 вызывает прилипание смеси к валкам, а при введении пероксимона F-40 без технического углерода смесь "шубит" на вальцах.

Использование резиносмесителя позволяет сократить процесс изготовления этой смеси втрое. Порядок загрузки материалов в смеситель следующий: введение СКУ-8ПГ и пластификатора; на второй минуте - загрузка технического углерода, на 5-й минуте - пероксимона F-40, на 7-й минуте - выгрузка смеси. Скорость вращения ротора 30 об/мин. Температура смеси после выгрузки - 100 $^0$С.

Смеси из вальцуемых каучуков хорошо шприцуются, давая гладкую поверхность и сравнительно малое разбухание шприцованных заготовок. Оптимальные условия шприцевания достигаются при температуре червяка и корпуса машины 40-60 $^0$С и головки шприцмашины 60-80 $^0$С.

Каландрование проводится на обычных трех- или четырехвалковых каландрах. Рекомендуется следующий температурный режим каландрования: верхний валок - 60-80 $^0$С, центральный валок - 40-60 $^0$С, нижний валок - холодный. Необходимо следить за тем, чтобы запас смеси в зазоре валков

каландра был минимальным, в противном случае происходит значительный разогрев смеси и ее размягчение, приводящее к прилипанию ее к верхнему валку каландра.

Приведенные рекомендации носят общий характер и для каждой конкретной композиции и оборудования требуется соответствующая корректировка.

Изготовление формовых изделий прессовым методом особых трудностей не вызывает. Наилучший комплекс свойств вулканизатов из уретановых каучуков достигается при изготовлении методом литься под давлением.

Использование литья под давлением позволяет повысить температуру вулканизации до 180-190 $^0$С и уменьшить продолжительность процесса в 15-30 раз по сравнению с прессовым методом.

### 6.5 Свойства и применение резин из уретановых каучуков

Основные физико-механические свойства резин на основе уретановых каучуков отечественного и зарубежного производства приведены в таблице 6.11.

Таблица 6.11 – Физико-механические свойства наполненных техническим углеродом резин на основе уретановых каучуков

| Показатели | Типы полимера | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Сложно-эфирные | | | | | | | На основе простых полиэфиров | |
| | Урепан 600 | СКУ-8А | Урепан 640 | Джентан S | СКУ-8ПГ | Эластотан 455 | СКУ-50 | Адипрен С | СКУ-ПФ |
| | Структурирующий агент | | | | | | | | |
| | Димер 2,4 ТДИ | | Пероксид дикумила | | | | Сера | | |
| Температура стеклования | -43 | -30 | -33 | -35 | -35 | -35 | -35 | -50 | -55 |
| Вязкость по Муни, 100 $^0$С | 23 | 50 | 30 | 50 | 70 | 23 | 100 | 112 | 120 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 37,0 | 35,0 | 30,0 | 28,3 | 22,0 | 28,0 | 40,0 | 33,0 | 32,0 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 650 | 450 | 450 | 550 | 350 | 600 | 570 | 450 | 540 |
| Остаточное удлинение, % | 14 | 20 | 6 | - | 4 | 28 | 28 | 15 | 25 |
| Твердость по Шору А | 75 | 90 | 61 | 70 | 65 | 44 | 75 | 60 | 70 |
| Истираемость см$^3$/квт·ч | 109 | 75 | 160 | - | 50 | 194 | 80 | 70 | 70 |
| Сопротивление раздиру кгс/см | 55 | 86 | 30 | 40 | 60 | 35 | 85 | 42 | 90 |
| Остаточная деформация сжатия, % При 20 $^0$С | 10 | 15 | 5 | 9 | - | 18 | 10 | 8 | 12 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| При 80 $^0$С | 35 | 80 | 14 | 15 | - | 26 | 80 | 52 | 80 |
| Эластичность по отскоку, % | 49 | 24 | 40 | - | 36 | 19 | 20 | 38 | 35 |
| Температура хрупкости, $^0$С | -47 | -34 | -35 | -35 | -35 | -35 | -35 | -75 | -75 |

Как видно из таблицы, резины из уретановых каучуков характеризуются высокой прочностью и стойкостью к истиранию.

**Сопротивление к истиранию.** Наиболее характерным свойством уретановых эластомеров, выделяющих их из ряда других эластомеров, является непревзойденно высокая стойкость к износу. Стойкость к износу полиуретанов в значительной степени зависит от твердости вулканизатов: с увеличением твердости сопротивление износу снижается.

**Динамические свойства.** При динамических нагрузках вследствие больших гистерезисных потерь и низкой теплопроводности происходит сильное разогревание полиуретановых резин. Это ограничивает их использование в условиях высоких динамических нагрузок.

**Термическая и термоокислительная стабильность.** Уретановые каучуки сохраняют удовлетворительные свойства в условиях термического старения при температурах до 100 $^0$С в течение длительного промежутка времени.

Для повышения термоокислительной стабильности уретановых эластомеров на основе простых полиэфиров необходимо введение стабилизаторов. Стабилизаторы могут быть введены в полимер или непосредственно в процессе синтеза, или при переработке, например, на вальцах. Необходимо, однако, иметь в виду, что при введении в реакционную смесь стабилизаторов, содержащих вторичную аминогруппу (неозон Д) они частично расходуются на реакцию с диизоцианатами. По этой причине неозон Д целесообразно вводить в полимер после завершения процесса его получения. В этом смысле более предпочтительны стабилизаторы фенольного типа (2246 и др.).

**Гидролитическая стабильность.** Существенным недостатком полиуретанов является сравнительно низкая гидролитическая стабильность, что связано с химической природой их макромолекул.

Изменения характеристической вязкости полиуретанов (СКУ-8 и СКУ-ПФ), помещенных в воду при 20-100 $^0$С, показывают, что в исследованном интервале температур каучук на основе простых полиэфиров обнаруживает удовлетворительную устойчивость к гидролизу, в то время как его сложноэфирный аналог претерпевает в тех же условиях глубокую деструкцию, причем наиболее интенсивно процесс гидролиза развивается, начиная с 60 $^0$С (рис. 6.1).

Такая разница в полимерах двух типов объясняется тем, что при гидролизе в первую очередь наблюдается деструкция сложноэфирой группы, в то время как простая эфирная группа изменениям не подвергается.

Снижение скорости и глубины гидролиза уретановых каучуков наблюдается при включении в рецептуру резиновых смесей некоторых противостарителей. Наибольший эффект дает использование поликарбодиимидов (ПКД), применение которых улучшает не только водостойкость резин, но и стойкость их к тепловому старению. Ингибирующий эффект ПКД заключается во взаимодействии их реакционноспособных групп -N=C=N- с группами -COOH-, образующимися на начальной стадии гидролиза сложноэфирного каучука, и в обрыве реакции гидролиза.

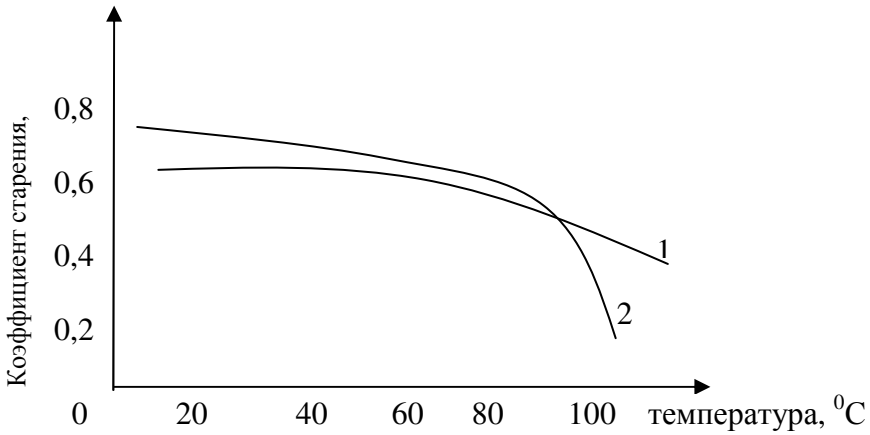



Рисунок 6.1 – Гидролиз полиуретанов в воде: 1 - полиуретан на основе простого полиэфира; 2 - полиуретан на основе сложного полиэфира

Наиболее существенные изменения в полимерах наблюдаются при 100 $^0$C. Образцы сложноэфирных каучуков СКУ-50 и СКУ-8 теряли 50 % прочности за 12-16 ч.

Известную роль в повышении стойкости к воде резин из сложноэфирных каучуков играет правильный выбор структурирующей системы. Увеличение времени гидролиза (время, за которое исходная прочность резины уменьшается вдвое) вулканизатов из СКУ-50 достигается при замене серы комплексной структурирующей системой сера + пероксид дикумила.

**Применение резин из вальцуемых уретановых каучуков.** Изделия из полиуретановых каучуков находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Из полиуретановых композиций изготавливаются зубчатые и клиновые ремни, манжеты, рамки, уплотнители и др. изделия с повышенным ресурсом ходимости. Вальцуемые уретановые каучуки применяются для изготовления роликов и приводных элементов лентопротяжных механизмов, уплотнительных деталей в авиационной технике и автомобилестроении, уплотнительных манжет гидросистем, уплотнителей резинотехнрических деталей для АЭС, изделий для медицинской техники, ортопедии и обувной промышленности, различного рода резинотканевых материалов, стойких к воде и нефтепродукам и др.

**Применение литьевых полиуретанов.** В настоящее время литьевой метод является основным способом получения изделий из уретановых эластомеров. Формы для ЛПУ изготавливают из алюминиевых сплавов и даже из пластмассы, т.е. первоначальные затраты на производство ЛПУ несравненно меньше, чем затраты на производство вальцуемых ПУ.

Примером литьевого эластомерного материала с высокими стойкостью к различного рода механическим воздействиям и маслобензостойкостью является Вулколлан фирмы «Байер» (ФРГ). Эти свойства, а также относительно легкое производство изделий сделали ЛПУ незаменимыми в производстве РТИ для автомобилей, в железнодорожном транспорте, в горнодобывающей промышленности, машиностроении, металлургии и металообработке, легкой промышленности, спорте и многих других областей.

В настоящее время трудно найти область, в которой не использовались бы изделия из ЛПУ. Их применяют в таких сложных случаях, как протезирование конечностей человека, для изготовления огромных валов для бумагоделательных машин, автомобюильных шинок для инвалидных колясок, запасных шин для автомобилей, лыжных ботинок, покрытий спецсооружений и др.

## Библиографический список


1. Райт П., Каммингс А. Полиуретановые эластомеры. Пер. с англ. - М.: Химия, 1973. - 304 с.
2. Синтетический каучук / Под ред. И.В. Гармонова. – Л. : Химия, 1976. – 752 с.
3. Уретановые эластомеры / Под. ред. Апухтиной и Л.В. Мозжухиной. - Л.: Химия, 1971. - 300 с.
4. Большой справочник резинщика. Ч1. Каучуки и ингредиенты/Под ред. С. В. Резниченко, Б 79 Ю. Л. Морозова.- М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012.-744с.; ил.
5. Махлис Ф.А. Терминологический справочник по резине / Ф.А. Махлис, Д.Л. Федюкин. – М.: Химия. – 400 с.
6. Синягин В.И. Свойства вальцуемых уретановых каучуков и резин на их основе. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975. - 65 с.
7. Корнев Е.А. Технология эластомерных материалов / Е.А. Корнев, А.М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Эксим, 2009. - 504с.
8. Handbuch für die Gummi-Indastrie - Leverkusen: Bajer 1992. - 797 p.
9. Пиотровский К.Б. и др. Уретановые эластомеры. - Л.: Химия, 1971. - С. 74.
10. Аксенов В. И. , Золотарев В. Л. Итоги работы российских предприятий по производству синтетического каучука в 2015 году // XXI международная научно-практическая конференция «Резиновая

промышленность. Сырье. Материалы. Технологиb», Москва, 2016г. : Научная программа / ФГУП "НИИ шинной промышленности" : тезисы докл. / ООО «НТЦ «НИИШП». – Москва, 2016.

11. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.

9. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Казан. Гос. Технол. Ун-т.-Казань: КГТУ,2010. -506с.

10. Липатов Ю. С., Керча Ю.Ю., Сергеев Л. М., Структура и свойства полиуретанов, К., 1970;

11. Композиционные материалы на основе полиуретанов, пер. с англ., под ред. Дж. М. Бьюиста, М., 1982;

12. Любартович О. А., Морозов Ю. Л., Третьяков О. Б., Реакционное формирование полиуретанов, М., 1990;

13. Advances in urethane science and technology, ed. by K.. C. Frisch and S. L. Reegen, v. 1 -4, Stamford, 1971-76; Frisch K.C., "Popular Plastics", 1986, v. 31, № 3, p. 17-21; UTECH' 86: Polyurethane industry's international conference. The Hague, March 18-20, 1986, v. 4-7, L., 1986. ' Л.Я. Раппопорт.

14. https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%83%D1%80%D0%B5%D1%82%D0%B0%D0%BD%D1%8B

15. Полиуретан. http://www.polymerbranch.com/catalogp/view/14.html

# 7. Эпихлоргидриновые каучуки и композиции на их основе

В промышленности выпускают гомополимер эпихлоригидрина (ЭХГК-Г) и эквимолекулярный сополимер эпихлоргидрина с этиленоксидом (ЭХГК-С) или тройной сополимер эпихлоргидрина, этиленоксида и небольшого количества мономера, содержащего винильные группы (ЭХГК-Т).

Отечественный каучук ЭХГК-Г имеет торговую марку СКЭХГ, зарубежные - гидрин 100, герклор Н, герклор СО, джекрон 1000. Отечественный ЭХГК-С имеет торговую марку СКЭХГ-С, зарубежные - гидрин 200, герклор С, герклор ЕСО (США), джекрон 2000 (Япония) и др. Зарубежный каучук ЭХГК-Т носит торговую марку гидрин 400.

Гидрин 100 представляет собой насыщенный алифатический полиэфир ЭХГ с хлорметильной боковой цепью и имеет следующую структуру:

$$\begin{array}{l} (-\,CH_2 - CH - O -)_n \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2Cl \end{array}$$

Полимер аморфен, обладает слабым запахом. Наличие хлора в полимере (38 %) сообщает ему огнестойкость.

Гидрин 200 - это алифатический полиэфир, состоящий из 68 % масс. эпихлоргидрина и 32 % масс. оксида этилена. Структурная формула гидрина 200 следующая:

Полимер растворяется в ароматических растворителях и кетонах. Снижение содержания хлора в гидрине 200 по сравнению с гидрином 100

$$\begin{array}{l} (-\,CH_2 - CH - O - CH_2 - CH_2 - O -)_n \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; CH_2Cl \end{array}$$

придает сополимеру меньшую огнестойкость.

В таблице 7.1 приведены некоторые физико-химические свойства ЭХГК и свойства вулканизатов на их основе.

Резины на основе ЭХГК стойки к воде, алифатическим растворителям, присадкам и минеральным маслам.

По сравнению с резинами из бутадиен-нитрильных и хлоропреновых каучуков резины из ЭХГК более атмосферо- и озоностойки. Они обладают также высокой теплостойкостью. По набуханию в ароматических растворителях резины из ЭХГК близки к резинам из акрилатных каучуков.

При одинаковой морозостойкости резины на основе ЭХГК значительно меньше набухают в жидких средах по сравнению с резинами из БНК, а при одинаковой степени набухания - более морозостойки. Без пластификаторов резины работоспособны до – 15$^0$С (ЭХГК-Г) и - 40 $^0$С (ЭХГК-С), при наличии пластификаторов – до - 40 $^0$С (ЭХГК-Г) и - 60 $^0$С

(ЭХГК-С). Каучук гидрин имеет очень низкую кислородопроницаемость, более низкую, чем у бутилкаучука.

Таблица 7.1 – Свойства ЭХГК и резин на их основе

| Показатели | Гомополимер | Сополимер |
|---|---|---|
| Каучуки | | |
| Содержание связанного хлора (по массе), % | 38 | 25,8 |
| Плотность, кг/см$^3$ | 1,36 | 1,26 |
| Вязкость по Муни при 100 $^0$С | 35-75 | 60-80 |
| Температура стеклования, $^0$С | - 29 | - 45 |
| Газопроницаемость по азоту, м$^2$/(сек·н/м$^2$) | (2-4)·10$^{-18}$ | - |
| Резины | | |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 17-18 | 19-20 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 350-400 | 300-350 |
| Относительная деформация сжатия после старения (20 %, 24 ч., 100 $^0$С) | 49 | 36 |
| Коэффициент морозостойкости при - 35 $^0$С | - | 0,27-0,32 |
| Температурный предел хрупкости, $^0$С | - | От - 40 до - 44 |
| Набухание, % (по массе)<br>В толуоле | - | 50-60 |
| В смеси бензина с бензолом (3:1) | 8-10 | 9,5 |

ЭХГК легко пластицируются на вальцах при 20 $^0$С, легко смешиваются с ингредиентами при 60-70 $^0$С.

Резиновые смеси на основе ЭХГК обладают отличными технологическими свойствами – они легко шприцуются и каландруются, имеют хорошую клейкость при конфекции.

## 7.1 Составление композиций на основе ЭХГК

**Вулканизующие системы.** Для вулканизации ЭХГК применяют полифункциональные амины, имидазолины, тиосоединения, которые реагируют в присутствии оксидов металлов с подвижными атомами хлора метиленхлоридных групп. В качестве таких соединений применяют: гексаметилендиамин или его производные (Diak N 1, гексаметилендиаминкарбамат), 2-меркаптоимидазолин (NA-22), триметилтиомочевину (Thiat E), тонкодисперсную мочевину.

Вулканизаты из резиновых смесей, в составе которых в качестве вулканизующего агента использован 2-меркаптоимидазолин (NA-22) обладают наиболее высокими исходными физико-механическими показателями и сопротивлением тепловому старению по сравнению с аналогичными свойствами вулканизатов с другими, рассмотренными здесь вулканизующими агенами.

Для активации процесса вулканизации в состав резиновых смесей на основе ЭХГК необходимо вводить стабилизаторы – акцепторы кислоты. В качестве таких стабилизаторов используются: двухосновный карбонат

свинца, свинцовый сурик, двухосновный фосфит свинца. Одновременно перечисленные продукты повышают сопротивление вулканизатов термоокислительному старению. При вулканизации смесей с NA-22 лучший комплекс свойств достигается при использовании в качестве стабилизатора свинцового сурика; применяются также стабилизаторы несвинцового типа, например, оксид цинка в сочетании с пентаэритритом, при этом повышается стойкость резиновых смесей к подвулканизации и улучшается сопротивление вулканизатов к старению. Ниже приведен рецепт композиции с NA-22 (масс. ч.):

| | |
|---|---|
| Гидрин-100 | 100,0 |
| Технический углерод П-514 | 50,0 |
| Полимеризованный триметилдигидрохинолин (ацетонанил) | 1,0 |
| Оксид цинка | 10,0 |
| Пентаэритрит | 5,0 |
| NA-22 (2-меркаптоимидазолин) | 2,0 |

Смеси изготавливаются при 50-60 $^0$C. Оптимальная продолжительность их вулканизации 20-40 мин.

Свойства резин с вулканизующими агентом 2-меркаптоимидазолином (NA-22) приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Свойства резин с NA-22

| Показатели | До старения | После старения в течение 72 ч при 150 $^0$C |
|---|---|---|
| Модуль при 200 % удлинении, МПа | 11,6 | - |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 13,8 | 13,2 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 290 | 140 |
| Остаточное удлинение, % | 20 | 20 |
| Твердость по Шору (А) | 81 | 90 |

Применение серы в комбинации с NA-22 способствует значительному повышению условной прочности при растяжении и относительного удлинения вукланизатов из Гидрина 100, наполненных техническим углеродом или кремнекислотой (таблица 7.3).

Таблица 7.3 – Влияние серы на свойства резин, вулканизованных NA-22 и наполненных техническим углеродом и кремнекислотой

| Состав / свойства | А* | Б* | В** | Г** |
|---|---|---|---|---|
| Состав композиций (масс.ч.) | | | | |
| Гидрин 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Технический углерод П-324 | 50 | 50 | - | - |
| Кремнекислота (аэросил-175) | - | - | 20 | 20 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Стеарат цинка | 1,0 | 1,0 | 1,5 | 1,5 |
| Триэтаноламин | - | - | 2,0 | 2,0 |
| Ацетонанил | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Свинцовый сурик | 50, | 5,0 | - | - |
| Двуосновный фосфат цинка | - | - | 5,0 | 5,0 |
| NA-22 | 1,5 | 1,5 | 3,0 | 3,0 |
| Сера | - | 1,5 | - | 0,5 |
| Свойства резиновых смесей и вулканизатов | | | | |
| Сопротивление подвулканизации (MS, 120 $^0$C), мин. | 8 | 10 | 9 | 8 |
| Модуль при 200 % удлинении, МПа | 14,9 | 13,1 | 9,3 | 6,3 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 17,7 | 20,3 | 16,3 | 26,1 |
| Относительное удлинение, % | 270 | 400 | 460 | 665 |
| Твердость, Шор А | 78 | 75 | 60 | 58 |
| Свойства после старения | | | | |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 17,8 | 17,5 | 12,9 | 12,7 |
| Относительное удлинение | 145 | 160 | 260 | 230 |
| Твердость, Шор А | 83 | 83 | 72 | 74 |

* Старение 72 часов при 150 $^0$C;

** Старение 48 часов при 150 $^0$C.

**Использование тонкодисперсной мочевины в качестве вулканизующего агента.** Этот продукт позволяет получить смеси с высоким сопротивлением к подвулканизации и является наиболее дешевым материалом по сравнению с другими вулканизующими агентами. Сравнительно высокая температура и большая продолжительность вулканизации до достижения оптимума, в случае применения тиомочевины могут потребовать дополнительного термостатирования вулканизатов после обычной вулканизации в прессе (как это практикуется при обработке силоксановых и акрилатных каучуков). Дополнительное термостатирование изделий из композиций на основе Гидрин 100 и Гидрин 200 позволяет повысить их теплостойкость и, следовательно, увеличить их ресурс ходимости.

Свойства резин, вулканизованных тонкодисперсной мочевиной (0,5 масс. ч. - рецепт № 1, 0,75 масс. ч. – рецепт №2) приведены в табл. 7.4; рецепт композиции (масс. ч.) приводится ниже.

| | |
|---|---|
| Гидрин 100 | 100 |
| Технический углерод П-514 | 60 |
| Ацетонанил | 1,0 |
| Стеарат цинка | 1,0 |
| Свинцовый сурик | 5,0 |
| Диоктилфталат | 5,0 |
| Тонкодисперсная мочевина | 0,5-0,75 |

Таблица 7.4 – Свойства резин с мочевиной

| Показатели* | Рецепты | |
|---|---|---|
| | № 1 | № 2 |
| Модуль при 100 % удлинении, МПа | 9,3 | 13,0 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 13,6 | 14,4 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 175 | 120 |
| Остаточное удлинение | 0 | 0 |
| Твердость, Шор А | 83 | 85 |

* Вулканизация при 171 $^0$С в течение 45 минут.

Триметилтиомочевина обладает более медленным структурирующим действием, чем гексаметилендиамин. В таблице 7.5 приведены свойства резин с этими вулканизующими агентами.

Таблица 7.5 – – Свойства резин с триметилтиомочевиной

| Состав / показатели | Рецепты | |
|---|---|---|
| | № 1 | № 2 |
| Состав композиции | | |
| Гидрин 100 | 100 | 100 |
| Технический углерод П-514 | 50 | 50 |
| Ацетонанил | 1,0 | 1,0 |
| Свинцовые белила (карбонат свинца основной $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$) | 5,0 | 5,0 |
| Карбамат гексаметилендиамина (Диак № 1) | 0,75 | - |
| Триметилтиомочевина | - | 1,2 |
| Свойства вулканизатов (154 $^0$С, 45 мин.) | | |
| Модуль при 200 % удлинении, МПа | 12,1 | 9,5 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 15,8 | 12,7 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 330 | 410 |
| Остаточное удлинение, % | 10 | 0 |
| Твердость, Шор А | | |
| Показатели после старения в течение 72 часов при 150 $^0$С | | |
| Модуль при 200 % удлинении, МПа | 11,9 | 16,8 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 14,0 | 17,7 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 245 | 215 |
| Остаточное удлинение, % | 5 | 0 |
| Твердость, Шор А | 94 | 84 |

При тепловом старении у вулканизатов, содержащих триметилтиомочевину наблюдается некоторое увеличение модуля и прочности. Это объясняется, по-видимому, тем, что вулканизация не завершается за 45 минут и при старении продолжается процесс структурирования.

Вулканизация гексаметилендиамином в качестве вулканизующего агента позволяет осуществлять вулканизацию резин из гидринов на холоду. Вулканизация осуществляется в течение нескольких дней при комнат-

ной температуре. Такие композиции используются для изготовления самовулканизующихся клеев холодного отверждения.

**Стабилизаторы.** Введение в каучуки Гидрин 100 и Гидрин 200 таких антиоксидантов, как фенил-β-нафтиламин (Неозон Д) или 4,4'-тио-бис-(3-метил-6-трет-бутилфенола) (Тиоалкофен БМ, Santonox) повышает стойкость полимеров к деструкции при хранении, обработке и вулканизации.

Кроме того, добавление в смесь при ее изготовлении в качестве стабилизаторов дибутилдитиокарбамата никеля или ацетонанила в присутствии стабилизаторов-акцепторов кислоты значительно улучшает сопротивление вулканизатов старению а также улучшают физико-механические свойства вулканизатов, в том числе и сопротивление тепловому старению.

**Пластификаторы и наполнители.** Введение в состав композиций пластификаторов класса сложных эфиров, таких как дибутилфталат, дибутилсебацинат, диоктилсебацинат, диоктиладипинат способствует улучшению технологических свойств – снижает вязкость, повышают сопротивление к подвулканизации, повышает морозостойкость.

Условная прочность ненаполненных вулканизатов на основе каучуков Гидрин 100 и Гидрин 200 невелика (менее 3,5 МПа), поэтому в состав композиций вводят усиливающие наполнители - технический углерод типа FEF (ПМ-50). Удовлетворительные результаты дают и другие типы технического углерода (типа SRF и HAF). Применяются также и светлые наполнители - типа кремнекислоты. Кислотные наполнители (кремнекислоты, например, аэросил А-175) при введении их в смеси из эпихлоргидриновых каучуков требуют повышенных дозировок вулканизующей группы (табл. 7.3).

**Смеси ЭХГК с другими каучуками.** ЭХГК могут совмещаться с другими полярными и неполярными каучуками. Так, например, низкотемпературные свойства резин на основе ЭХГК могут быть улучшены путем смешения их с полибутадиеном (таблица 7.6). Применяются также композиции на основе смесей каучуков Гидрин 100 и Гидрин 200.

Таблица 7.6 – Свойства резин на основе смеси каучуков Гидрин 100 и цис-полибутадиена

| Состав / свойства | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| Состав композиций | | | |
| Гидрин 100 | 100 | 80 | - |
| Цис-полибутадиен | - | 20 | 100 |
| Стеарат цинка | 1,0 | - | - |
| Технический углерод П-514 | 50 | 50 | 50 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Свинцовый сурик | 5,0 | 4,0 | - |
| Оксид цинка | - | 1,0 | 5,0 |
| Стеариновая кислота | - | 0,2 | 1,0 |
| Ацетонанил | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Диортотолил гуанидин | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| NA-22 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Сера | 0,5 | 0,8 | 2,0 |
| Свойства вулканизатов | | | |
| Модуль при 200 % удлинении, МПа | 11,0 | 14,3 | 0,9 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 14,3 | 18,1 | 18,0 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 295 | 210 | 360 |
| Твердость по Шора А | 74 | 81 | 69 |
| Температура хрупкости, $^0$С | - 16 | - 18 | < - 60 |
| Объемное набухание в масле ASTM № 3 (60 ч. при 100 $^0$С) | 8 | 24 | 160 |
| Свойства после старения (72 ч. при 150 $^0$С) | | | |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 153 | 154 | 99 |
| Относительное удлинение, % | 140 | 95 | 100 |
| Твердость по Шор А | 84 | 91 | 77 |

**Области применения ЭХГК.** Резины на основе ЭХГК применяются в производстве резино-технических изделий (автодетали, уплотнители, диафрагмы, рукава, шприцованные изделия). ЭХГК применяются также для изготовления клеев.

Как уже отмечалось, Гидрин 200 отличается от Гидрина 100 более низкой температурой хрупокости, тогда как Гидрин 100 характеризуется исключительно высокой маслостойкостью и газонепроницаемостью. Поэтому ЭХГ применяются для изготовления изделий, к которым предъявляются эти требования.

Каучук Гидрин 200 обладает очень хорошим балансом маслостойкости и температуры хрупкости. По этим характеристикам он превосходит бутадиен-нитрильные и акрилатные каучуки, намного превосходит полихлорпреновые и почти раноценен наиболее дорогостоящим фторэластомером и может заменить последний для изготовления некторых резинотехнических деталей.

Повышенная маслостойкость и достаточная гибкость резин при низких температурах, наряду с озоностойкостью, делает ЭХГК уникальным эластомером для изготовления широкого круга автодеталей и других технических изделий.

Листовые заготовки для диафрагм, изготовленные из резин на основе Гидрина 200, характеризуются сохранностью эластических свойств от минус 40 до плюс 135 $^0$С при одновременном действии нефтяного газа с высоким содержанием сероводорода.

По сравнению с резинами из других эластомеров равноценной маслостойкости, высокая упругость резин на оснвое Гидрин 200 является цен-

ным свойством, которое значительно улучшает эксплуатационные свойства уплотнителей; обрезиненных валов, резиновых валиков и многих других изделий.

### 7.2 Применение эпихлоргидриновых каучуков

В производстве резинотехнических изделий для автомобильной, нефтяной промышленности, для тяжелого машиностроения и других отраслей промышленности ЭХГК могут конкурировать с акрилатными, нитрильными, хлоропреновыми каучуками, с хлорсульфированным полиэтиленом.

Сополимеры и терполимеры эпихлоргидирина имеют превосходные низкотемпературные свойства и применяются для изготовления деталей автомобилей, станков, машин и механизмов. Сочетание хороших низкотемпературных свойств с бензомаслостойкостью, хорошим сопротивлением накоплению остаточной деформации при сжатии, озоностойкостью и упругостью позволяет использовать резины на основе этих каучуков для изготовления диафрагм топливных насосов, «масляных» уплотнителей, шлангов для подачи топлива и гидравлических рукавов, бумагоделательных валов и печатных валиков. Низкий гистерезис позволяет использовать ЭХГК для изготовления несущего и наружного слоя ремней формованных механических деталей для регулирования вибрации.

ЭХГК могут использоваться при производстве уплотнительных конец, манжет, прокладок, резиноармированных манжет, работающих в среде масел и топлив, окисленного бензина при температурах от -40°С до 130-140°С. Резиноармированных манжеты из опытной резиновой смеси на основе каучука СКЭХГК-СТ, предназначенные для уплотнения вращающих валов в узлах двигателей спортивных и дорожных мотоциклов при температурах рабочей среды от -40°С до 150°С, прошли испытания на ПО «Ижмаш» с положительным результатом.

Таким образом, ЭХГК могут полностью заменить хропреновые каучуки, частично заменить нитрильные каучуки (для деталей работающих при 130-140°С или требующих сочетания высокой бензомаслостойкости с хорошей морозостойкостью).

Кроме того, терполимер может использоваться в комбинации с нитрильными или другими каучуками для придания некоторых свойтсв, например, озоностойкости, без значительного повышения стоимости резины.

Очень широко применяют ЭХГК в автомобилестроении в Германии, хотя он там не производится. Его используют для изготовления колец круглого сечения, манжет, уплотнительных прокладок, диафрагм, деталей карбюратора, топливных патрубков, шлангов, покровных резин и резин внутреннего слоя, рукавов для топливных масел, отработавших газов, маслосъемных колпачков, т.е. в тех случаях, когда резины из нитрильных и

хлоропреновых каучуков не удовлетворяют требованиям по теплостойкости.

Для эксплуатации при высоких температурах и в агресивных средах в нашей стране используются в основном резины на основе фторкаучука СКФ-26, а также комбинации СКФ-32 с этиленпроипленовыми иди бутадиеннитрильными каучуками. Сравнительные данные по изменению свойств резин в агресивных средах на сонове этих, а также эпихлоргидриновых каучуков, показывают, что наилучшим комплексом свойств по сттойкости к агресивным средам обладают резины на основе эпихлогидринового каучука Гидрин-100 и этиленакрилатного альтернатного каучука Вамак-124. Далее следуют резины на основе Гидрина 200. Остальные каучуки непригодны для изготовления уплотнителей превенторов.

Несмотря на снижение в последние годы исследовательской активности в области синтеза ЭХГК интерес к нему не ослабевает. Анализ литературных источников свидетельствует, что идет активный поиск новых областей применения. Так, в Румынии проводятся работы по испытанию изделий из каучков ЭХГ при высоких температурах в присутствии  и в отсутсвии кислорода.

Проводимые японскими исследователями работы по совмещению ЭХГК с другими каучуками, в частности с фторкаучуками, позволяет ожидать расширения сфер их применения. Установлено, что добавка ЭХГК придает ударную вязкость эпоксидным смолам. Поскольку увеличивается масштаб применения аналогов ЭХГК, в частности, акрилатного, следует ожидать роста потребления и ЭХГК.

Очень перспективным новым нетрадиционым направлением в применении ЭХГК является его использование в качестве добавок к ракетному топливу.

**Библиографический список**

1. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.

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

3. Кирпичников П. А. Химия и технология синтетическогоо каучука /  П.А.Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович,  Ю.П. Аверко-Антонович. – 3-е изд. – Л.: Химия, 423 с.

4. Щука С.М. Новые эпихлоргидриновые каучуки. - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1966. - 40 с.

5. Большой справочник резинщика. Ч1. Каучуки и ингредиенты/Под ред. С. В. Резниченко, Б 79 Ю. Л. Морозова.- М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012.-744с.; ил.

6. Аксенов В. И. , Золотарев В. Л. Итоги работы российских предприятий по производству синтетического каучука в 2015 году // XXI международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологиb», Москва, 2016г. : Научная программа / ФГУП "НИИ шинной промышленности" : тезисы докл. / ООО «НТЦ «НИИШП». – Москва, 2016.

7. Махлис Ф.А. Терминологический справочник по резине / Ф.А. Махлис, Д.Л. Федюкин. – М.: Химия. – 1989. - С. 374-376.

8. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Казан. Гос. Технол. Ун-т.-Казань: КГТУ,2010. -506с.

9. Материалы для производства резинр http://kuttner.ru/download/Rubber.pdf

10. Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Демидов Д.В., Соловьева Ю.В. Каучуки для изготовления резино-технических изделий с повышенным ресурсом работоспособности. Учебное пособие.–Волгоград, ИУНЛ ВолгГТУ 2013.-72с.

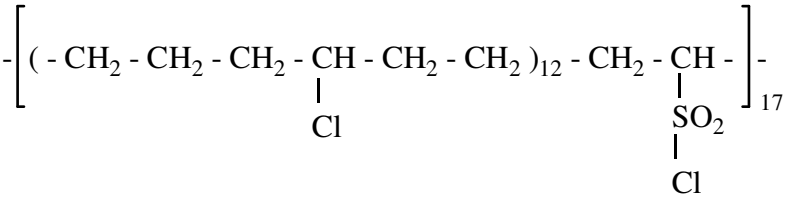
# 8. Хлорсульфированный полиэтилен и композиции на его основе

Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) является продуктом химической модификации полиэтилена.

Получают ХСПЭ взаимодействием полиэтилена со смесью газообразных хлора и диоксида серы. Процесс проводят при 70-75 $^0$С в растворе четыреххлористого углерода и облучении светом ртутно-кварцевой лампы.

Оптимальное содержание хлора – не выше 27 %, серы (в виде $SO_2$) - около 1,5 %. Эти группы присоединяются в основном к вторичным атомам углерода. На 6-7 атомов углерода приходится один атом хлора и на 90-100 атомов углерода – одна хлорсульфоновая группа.

Хлорсульфированый полиэтилен имеет структуру:



Атомы хлора нарушают регулярность структуры полиэтилена, в результате чего кристаллический полиэтилен превращается в аморфный эластомер.

Отечественный хлорсульфированный полиэтилен, полученный из полиэтилена низкой плотности ПЭНП, выпускается марок А, Б, П, Л, С, Ж, а получаемый из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) - выпускается под маркой ХСПЭ-40. Для резиновой и кабельной промышленности предназначены марки А и ХСПЭ-40. Вязкость по Муни при 100 $^0$С хлорсульфированного полиэтилена марки А и ХСПЭ-40 равна 35 и 65 соответственно.

За рубежом ХСПЭ получают на основе ПЭНП (Хайполон 20 и 30) и ПЭВП (Хайполон 40, 45 и 48). Различные марки Хайполонов различаются содержанием хлора (24-45 %), серы (0,8-1,6 %), вязкостью по Муни при 100 $^0$С (30-85). Хайполоны 45 и 48, которые обладают наибольшей механической прочностью, можно применять в невулканизованном виде. Хайполон 30 предназначен для получения растворов различного назначения.

Резины на основе ХСПЭ характеризуются высокой стойкостью к действию озона, света, погодных условий, микроорганизмов, хорошей стойкостью к алифатическим углеводородам, маслам, воде, кислотам и щелочам к истиранию. Они имеют низкую газонепроницаемость и хорошие диэлектрические свойства, огнестойкость (при высоком содержании хлора в ХСПЭ).

На воздухе резины из ХСПЭ работоспособны при 130 $^0$С (кратковременно до 160 $^0$С), однако термостойкость резин при сжатии мала.

**Физические свойства.** ХСПЭ обладает низкой газонепроницаемостью и превосходит все другие каучуки по непроницаемости к сжиженным фреонам. По адгезии к различным поверхностям он приближается к хлоропреновому каучуку. Некоторые физические свойства ХСПЭ приведены в таблице 8.1.

Таблица 8.1 – Физические свойства хлорсульфированного полиэтилена

| Свойство | Показатели |
|---|---|
| Плотностью, кг/м$^3$ | 112,0 ± 2,0 |
| Плотность энергии когезии, Мдж/м$^3$ | 331,89 |
| Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см | $10^{14}$ |
| Диэлектрическая проницаемость (1 кгц) | 5 - 7 |
| Тангенс угла диэлектрических потерь (1 кгц) | 0,025 |

Вулканизаты из ХСПЭ обладают высокой химической стойкостью, что можно видеть из данных, приведенных в таблице 8.2.

Таблица 8.2 – Химическая стойкостью резин из ХСПЭ

| Среда | Концентрация, масс., % | Температура, $^0$C | Стойкость |
|---|---|---|---|
| Неорганические соединения | | | |
| Аммиак | Жидкий безводный | 20 | + |
| Вода | - | 90 | + |
| Двуокись хлора | 14 | 65 | + |
| Пероксид водорода | 50 | 100 | + |
| Двуокись серы | Жидкий | 20 | + |
| Хлорное железо | 15 | 90 | + |
| Двуокись серы | Жидкий | 20 | + |
| Хлорное железо | Насыщенный раствор | 20 | + |
| Хлорное олово | 15 | 93 | + |
| Хлор (сухой) | Жидкий | 20 | + |
| Кислоты | | | |
| Азотная | До 20 | 70 | + |
| | 30 | 70 | + |
| | 70 | 0 | + |
| | Дымящая | 20 | - |
| Плавиковая | 48 | 70 | + |
| Соляная | 37 | 50 | + |
| Серная | До 50 | 98 | + |
| | До 95,5 | 20 | + |
| | 95,5 | 50 | + |
| Фосфорная | 85 | 90 | + |
| Хромовая | 50 | 93 | + |
| | Концентрированная | 20 | + |
| Щелочи | | | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| КОН | Концентрированная | 20 | + |
| NaOH | 20 | 90 | + |
| Органические содеинения | | | |
| Анилин | - | 20 | + |
| Ацетон | - | 20 | + |
| Бензин | - | 20 | - |
| Диметиловый эфир | - | 20 | + |
| Диэтилсебацинат | - | 20 | + |
| Ксилол | - | 20 | - |
| Нефть | - | 100 | + |
| Нитробензол | - | 20 | - |
| Уксусная кислота | Ледяная | 70 | - |
| Формальдегид | 37 | 20 | + |
| Фреон-12 | - | 20 | + |
| Четыреххлористый углерод | - | 20 | - |
| Этиленгликоль | - | 70 | + |
| Этиловый спирт | - | 20 | + |

* Знаки "+" и "-" означают соответственно, что резина стойкая и нестойкая.

## 8.1 Составление рецептур эластомерных композиций на основе ХСПЭ

**Вулканизующие системы.** ХСПЭ вулканизуются в результате взаимодействия реакционноспособных групп макромолекулы (группы $SO_2Cl$, атома Cl у третичного атома углерода) и образующихся при гидрохлорировании и отщеплении $SO_2$ двойных связей, с различными ди- или полифункциональными соединениями.

Вулканизующая система обычно содержит:

1. Оксид поливалентного металла или его соль; гидроксид кальция 10-50.
2. Комбинацию ускорителей вулканизации из числа тиазолов, сульфенамидов, тиурамов, дитиокарбаматов 0,5-5,0.
3. Органическую кислоту, например канифоль или жирную кислоту 2,0-10,0.

Лучшими оксидами металлов являются оксид свинца и магния (2-6 объемн. %). Вулканизующим действием обладают также диамины, полигидроксидные соединения и др.

Вулканизаты с оксидом свинца отличаются высокой водостойкостью и хорошими физико-механическими свойствами, однако, применение оксида свинца ограничено из-за его токсичности. Оксид магния может применяться для белых и светлоокрашенных изделий. Спирты, фенолы и полигидроксильные соединения оказывают ускоряющее действие на процесс вулканизации ХСПЭ.

Особенностью вулканизатов из ХСПЭ является их высокая прочность без применения в составе композиции усиливающихся наполнителей. Рекомендованная рецептура резиновой смеси приведена ниже:

| | Содержание, масс. ч. |
|---|---|
| ХСПЭ | 100 |
| Канифоль | 2,5 |
| Оксид магния | 20,0 |
| Меркаптобензтиазол (Тиазол 2МБТ) | 2,0 |
| Дифенилгуанидин | 0,5 |

Смесь готовят на лабораторных вальцах при температуре валков не выше 40 $^0$С в течение 15 мин. Образцы для испытания вулканизуют при 143 $^0$С в течение 30 мин. Вулканизаты должны иметь следующие характеристики:

| | |
|---|---|
| Условная прочность при растяжении, МПа, не менее | 16 |
| Относительное удлинение при разрыве, %, не менее | 320 |
| Остаточное удлинение, %, не более | 20 |

В таблице 8.3 приведены несколько вариантов композиций, в составе которых использованы различные ускорители вулканизации и различные наполнители.

Таблица 8.3 – Состав (масс.ч.) и свойства вулканизатов эластомерных композиций, различающихся составом вулканизующей группы и типом наполнителя (вулканизация 30 мин при 160 $^0$С)

| Состав / показатели | Наполненная смесь | Наполненные смеси | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 |
| ХСПЭ | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Канифоль гидрированная | 2,5 | 2,5 | - | - |
| Канифоль | - | - | 10 | 10 |
| Осажденный мел | - | 80 | - | - |
| Технический углерод П-702 | - | - | - | 40 |
| Технический углерод К-354 | - | - | 40 | - |
| Оксид магния | - | 20 | - | - |
| Оксид свинца | - | - | 40 | 40 |
| Малеат свинца | 33 | - | - | - |
| Дипентаметилентиурамтетрасульфид (Tetrone A) | - | 1,0 | - | - |
| 2-меркаптобензтиазол (Vulcacit MBT; Каптакс; Тиазол 2МБТ) | 3 | - | 3 | - |
| Свойства вулканизатов | | | | |
| Напряжение при удлинении 100 %, МПа | 1,4 | 12 | 9,5 | 7,0 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 18,0 | 24,0 | 24 | |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 560 | 200 | 225 | 310 |
| Остаточное удлинение, % | - | 5 | 12 | 10 |
| Твердость по Шора А | 61 | 77 | 85 | 76 |
| Водопоглощение (7 суток, 70 $^0$С), % | - | 34 | 0,77 | 0,68 |
| Выносливость при многократном растяжении, тыс. циклов | - | ≥ 100 | ≥ 100 | ≥ 1000 |

Состав вулканизующей системы существенно влияет на свойства резин из ХСПЭ. Например, систему альтакс (0,5 масс. ч.), тетрон А (2,0 масс. ч.) и PbO (25,0 масс. ч.) применяют для получения резин с высокой водо- и химостойкостью и хорошими физико-механическими свойствами, а систему альтакс (0,5 масс. ч.), тетрон А (0,75 масс. ч.), PbO (20 масс. ч.) и MgO (10 масс. ч.) - для получения теплостойких резин с умеренной водо- и химстойкостью. Оксид свинца может быть заменен на менее токсичный трехосновный малеинат свинца.

Цветостойкие светлые резины изготавливают обычно с применением 3 масс. ч. пентаэритрита, 2 масс. ч. тетрона А и 5 масс. ч. оксида магния.

Высокой стабильностью, водо- и химстойкостью отличаются резины, вулканизованные эпоксидной смолой (она служит одновременно и стабилизатором-акцептором хлористого водорода).

Серу (до 0,5 масс. ч.) применяют главным образом в смесях на основе комбинации ХСПЭ с непредельными каучуками.

Активным ускорителем вулканизации ХСПЭ является этилентиомочевина с активатором – канифолью (в случае цветных резин предпочтительна гидрированная канифоль). В качестве замедлителей подвулканизации применяют фталевые кислоты.

В качестве вулканизующих агентов ХСПЭ применяют также соединения класса диаминов. Вулканизация диаминами протекает вследствие образования сульфонамидных групп. Процесс значительно ускоряется в присутствии влаги, для чего в смеси вводят, например, гидратированные соли. Избыток влаги в резиновых смесях может вызвать преждевременную вулканизацию.

**Пластификаторы (мягчители).** В качестве пластификаторов (мягчителей) ХСПЭ применяются (масс. ч.) нефтяные масла (5-15); жидкие хлорпарафины (до 100), низкомолекулярный полиэтилен (до 10), полиэтиленгликоли (до 3), сложноэфирные пластификаторы – диоктилфталат, дибутилфталат, дибутилсебацинат (5-10). Сложноэфирные пластификаторы применяются для получения морозостойких рези. Предпочтение отдается жидкому хлорпарафину.

Для пластификации ХСПЭ применяются также каучуки (НК, СКИ-3 (до 10).

**Наполнители.** Введение наполнителей (30-70 масс. ч.) в композиции на основе ХСПЭ улучшает их технологические свойства, мало влияя на прочностные свойства вулканизатов при нормальной температуре, увеличивают твердость, износостойкость и механические показатели при повышенных температурах. В качестве наполнителей применяются технический углерод (П-324, П-514), мел, мелкодисперсный тальк. Эти наполнители повышают термостойкость вулканизатов.

**Смеси с другими каучуками.** ХСПЭ применяется как самостоятельно, так и в сочетании с другими полимерами для повышения их озоностойкости, стойкости к действию агрессивных сред, износостойкости.

Хорошо совмещается ХСПЭ с НК, СКИ-3, хлоропреновыми и бутадиенстирольными каучуками, а также с термопластами (полиэтиленом, поливинилхлоридом, полистиролом) и синтетическими смолами.

**Применение резин из ХСПЭ.** Резины из ХСПЭ применяются в производстве рукавных изделий, резинотканевых материалов, антикоррозионных покрытий.

ХСПЭ – один из лучших материалов для кабельной промышленности, где на его основе получают не только изоляцию, но и внешнюю атмосферостойкую оболочку.

Невулканизованный ХСПЭ из полиэтилена высокой плотности, содержащий большое количество наполнителей (до 100 масс. ч.), используется в качестве радиационностойкого материала.

ХСПЭ наносят на шины с целью защиты их от озонного старения при хранении.

## Библиографический список


1. Ронкин Г.М. Хлорсуфированный полиэтилен. - М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 1977.
2. Корнев Е.А. Технология эластомерных материалов / Е.А. Корнев, А.М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Эксим, 2009. - 504с.
3. Большой справочник резинщика. Ч1. Каучуки и ингредиенты/Под ред. С. В. Резниченко, Б 79 Ю. Л. Морозова.- М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012.-744с.; ил.
4. Махлис Ф.А. Терминологический справочник по резине / Ф.А. Махлис, Д.Л. Федюкин. – М.: Химия. – 1989. - 400 с.
5. Аксенов В. И. , Золотарев В. Л. Итоги работы российских предприятий по производству синтетического каучука в 2015 году // XXI международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологиb», Москва, 2016г. : Научная программа / ФГУП "НИИ шинной промышленности" : тезисы докл. / ООО «НТЦ «НИИШП». – Москва, 2016.
6. Федюкин Д.Л. Технические и технологические свойства резин / Д.Л. Федюкин, Ф.А. Махлис. – М. : Химия, 1985. – 235 с.
7. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.

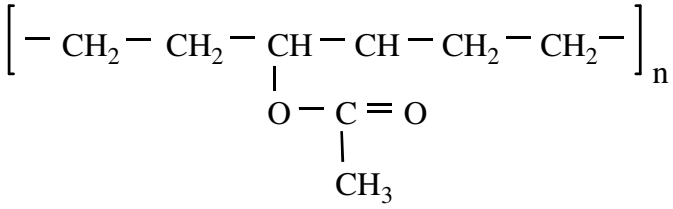
8. Каблов В. Ф.Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография / В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко, Н.А. Кейбал; под ред. В.Ф. Каблова; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2010. - 237 с.

# 9. Композиции на основе этиленвинилацетатных каучуков

Транспортная индустрия, машино- и аппаратостроение предъявляют к эластомерным техническим изделиям особенно высокие требования к масло- и теплостойкости. Им в значительной степени удовлетворяет этиленвинилацетатный каучук (ЭВАК), занимающий особое место среди каучуков специального назначения.

Этилен-винилацетатные эластомеры (АЕМ в соответствии со стандартом ASTM) относят к группе полимеров специального на¬значения. Первый патент на этот сополимер был получен компанией ICI в 1938 году, однако промышленный выпуск начался спустя 20 лет.

Этилен-винилацетатный каучук является сополимером этилена и винилацетата.



В промышленности ЭВАК получают тремя способами:

- Полимеризацией при высоком давлении. Полимер, получаемый этим способом содержит до 45 % винилацетата.
- Полимеризацией при низком давлении. Полимер содержит 55 % и более винилацетата.
- Полимеризацией в растворе и среднем давлении. Полимер содержит 30-80 % винилацетата.

Этиленвинилацетатные сополимеры используются как синтетические каучуки для создания эластомерных композиций, в качестве клеев и в качестве модифицирующих добавок к другим полимерам (к поливинилхлориду в частности). Для производства каучуков используется третий способ.

В США этиленвинилацетатные каучуки производятся под торговыми марками Elvax, винатен EY 904 и EY 907 (фирма DuPont) , содержащими соответственно 52 и 60 % винилацетата. Широкий ассортимент ЕВАК производила фирма Байер, которя сегодня передала производство компании Lanxess (Германия) под торговой маркой Levapren, Levamelt.

ЭВАК относятся к группе каучуков специального назначения на основе которых изготавливают резины, обладающие высокой тепло- и масло-, погодо- и озоностойкостью. По маслостойкости вулканизаты ЭВАК сопоставимы с вулканизатами на основе бутадиен-нитрильных каучуков типа «Тербан», а по теплостойкости уступают лишь силиконовым и фторкаучу-

кам (рисунок 9.1). Сшивание макромолекул ЭВАК осуществляется органическими пероксидами.

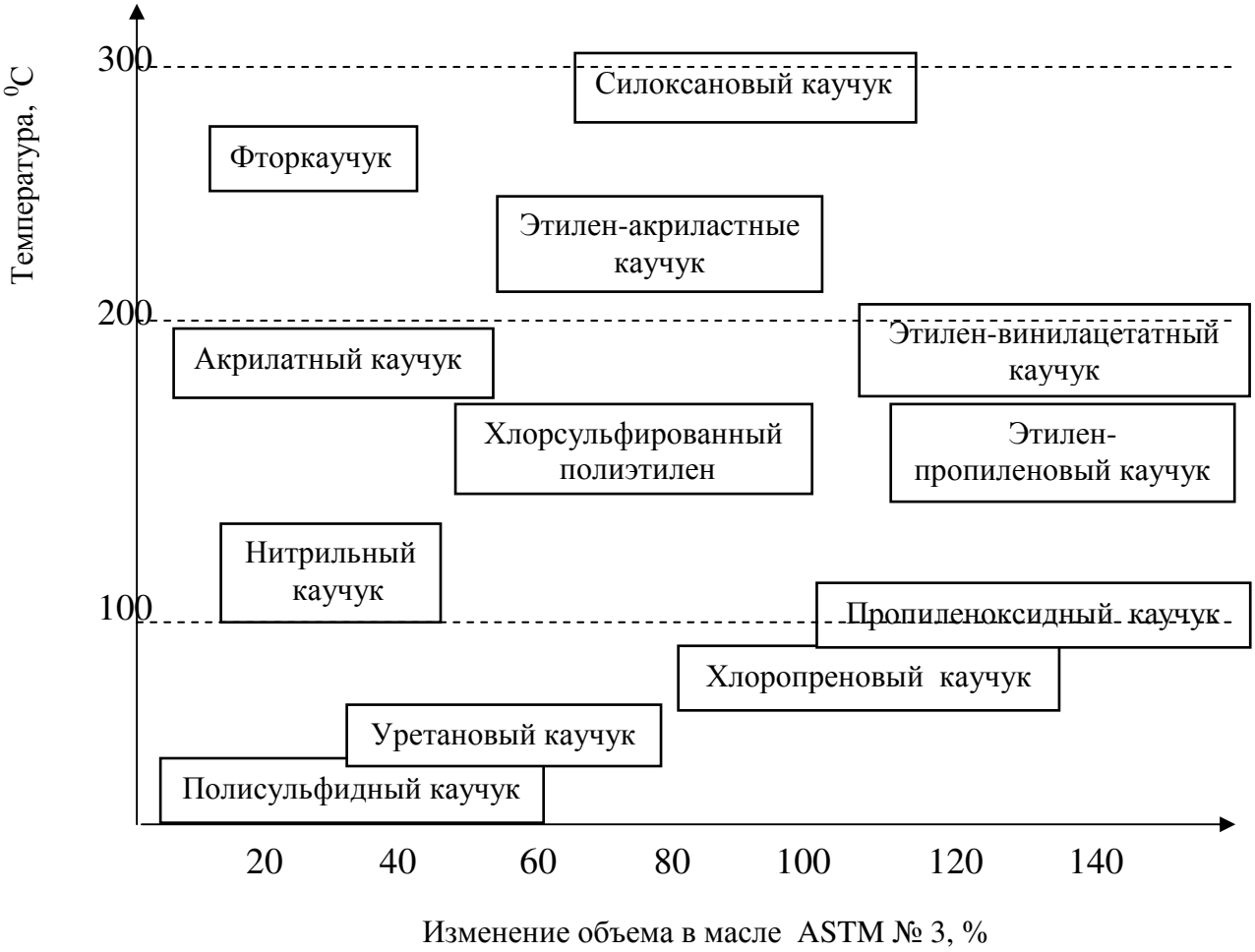



Рисунок 9.1 – Тепло- и маслостойкость каучуков

**Этилен-винилацетатные каучуки (EVM) Levapren, Levamelt.**

Этиленвинилац-етатные каучуки Левапрен и Левамелт являются уникальными продуктами практически не имеющими аналогов в мире. Данные каучуки производятся компанией Lanxess по уникальной технологии путем полимеризации этилена с винилацетатом.

Уникальность свойств продуктов Левапрен и Левамелт обусловлена их структурой, которая в отличие от большинства других типов каучуков, имеющих большое количество двойных связей и как результат подверженных негативному воздействию озона, температуры, кислорода воздуха, химикатов и т.д., полностью защищает полимер от негативных эффектов и деструкции.

Вулканизаты на базе каучуков типа Левапрен, обладают следующими достоинствами:

- высочайшей погодо- и озоностойкостью;

- отличной теплостойкостью, особенно в закрытых системах;
- высокой наполняемостью соответствующими наполнителями и одновременно хорошей перерабатываемостью наполненных композиций на технологическом оборудовании;
- низкими значениями остаточной деформации сжатия после старения при высоких температурах;
- отсутствием хлора и задымляющих веществ в обкладке кабелей и прекрасной защитой от горения;
- теплостойкостью рукавов, уплотнителей и формовых изделий.

ЭВАК представляют наглядный пример влияния сомономера (здесь – винилацетата) на свойства полимера. Чистый полиэтилен частично кристалличен и не обладает термодинамической эластичностью и имеет низкую температуру стеклования (до -100 $^0$C). Наличие в сополимере ацетатных групп замедляет кристаллизацию этиленовых сегментов и повышает подвижность сегментов цепи таким образом, что материал приобретает свойства каучука. Продукт становится при этом аморфным и имеет температуру стеклования +28$^0$C. Здесь этилен действует как внутренний пластификатор для винильных сегментов. В результате этих явлений сополимер может работать как каучук в области температур от 40 до 70$^0$C, а винилацетатные группы обеспечивают свойства термопласта.

Соотношением в сополимере виниловых и ацетатных групп решающим образом определяются низкотемпературные свойства сополимеров EVA. На рисунке 9.2 показано, что наиболее низкая температура стеклования сополимера достигается при соотношении сополимеров, близком 1:1.

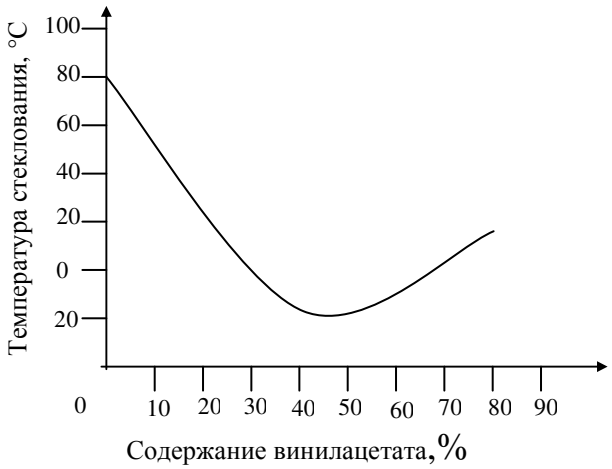



Рисунок 9.2 – Влияние соотношения винилацетата и этилена на температуру стеклования ЭВАК

Содержание винилацетата в сополимере влияет на свойства последнего. На рисунке 9.3 показано влияние содержания винилацетата (ВА) на свойства вулканизатов на основе ЭВАК Левапрен.

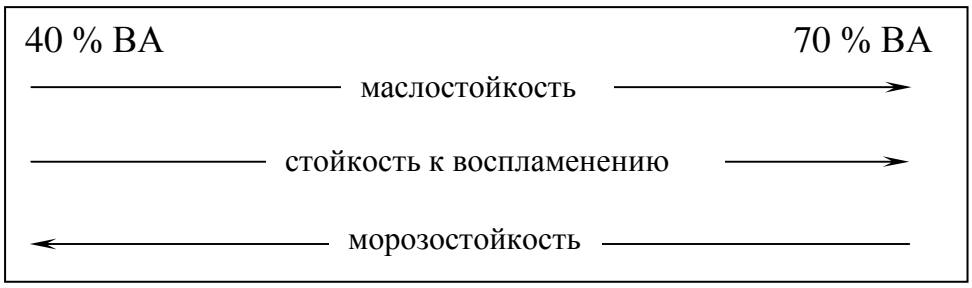



Рисунок 9.3 – Влияние содержание ВА на свойства вулканизатов (направление стрелки показывает увеличение свойства)

В таблице 9.1 приведен перечень каучуков Левапрен и их характеристика.

Таблица 9.1 – Характеристика каучуков Левапрен

| Показатели | Типы каучука Левапрен | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 400 | 450 | 452 | 450HV* | 500HV | 700HV |
| Содержание винилацетата, % | 38,5-41,5 | 43,5-46,5 | 43,5-46,5 | 43,5-46,5 | 48,5-51,5 | 68,5-71,5 |
| Вязкость Муни $ML_{1+4}$ (100 $^0$C) | 16-24 | 16-24 | 8-15 | 23-31 | 23-31 | 23-31 |
| Содержание летучих веществ, % | ≤ 0,6 | ≤ 0,6 | ≤ 0,6 | ≤ 0,6 | ≤ 0,6 | ≤ 0,6 |
| Остаток после прокаливания, % | ≤ 1 | ≤ 1 | ≤ 1 | ≤ 1 | ≤ 1 | ≤ 1 |
| Индекс плавления 2/10 мин (DIN 53735)** | ≤ 5 | ≤ 5 | 5-15 | ≤ 5 | ≤ 5 | ≤ 6 |
| Плотность, г/см$^3$ | | | | | | |

*HV - повышенная вязкость

**DIN – Deutsche Industrial Normen

Продолжительность хранения каучуков Левапрен при нормальных условиях практически не ограничена. Выпускаются каучуки в виде гранул. При повышенных температурах возможно слипание гранул.

## 9.1 Рецептуростроение композиций на основе ЭВАК

*Выбор типа ЭВАК.* Приступая к разработке рецептов на основе ЭВАК, необходимо принимать во внимание особенности строения ЭВАК, т.к. при пероксидной вулканизации на эффективность процесса влияет большая ненасыщенность полимера, а также большая чувствительность к наличию реакционноспособных добавок и наличию в составе композиции кислых наполнителей. Однако было показано, что снижение плотности сшивки вулканизатов на основе каучуков Левапрен не всегда влечет за собой ухудшение их работоспособности, что связано с тем, что эти каучуки обладают свойствами термоэластопластов.

В зависимости от назначения изделия следует выбирать соответствующую марку каучуков Левапрен (табл. 9.2).

Таблица 9.2 – Типы каучуков Левапрен, эксплуатационные и другие свойства вулканизатов

| Тип каучука | Применение |
|---|---|
| Левапрен 450 | Общее применение |
| Левапрен 452 | Для смесей с НК или бутадиенстирольным каучуком |
| Левапрен 450HV; 500HV; 700HV | Каучуки, обладающие минимальной клейкостью при переработке, высокой прочностью вулканизатов |
| Левапрен 400; 450 | Хорошие диэлектрические показатели |
| Левапрен 700HF | Отличное сопротивление воспламенению, отличная маслостойкость |
| Левапрен 452; 400; 450 | Для переработки в растворах (низкомолекулярные типы) |

*Смеси с другими типами каучуков.* Добавки каучуков Левапрен в композиции на основе бутадиен-стирольного или натурального каучуков позволяет значительно повысить погодо- и озоностойкость вулканизатов. Для этих целей особенно пригодны каучуки Левапрен с относительно низкой вязкостью, так как они лучше распределяются в подобных смесях. Доля Левапрена в таких композициях составляет 15-35 % (до 50 %) по отношению к массе основного каучука, составляющего композицию. При этом не требуется корректировки содержания серы и ускорителей вулканизации. В таких композициях Левапрен практически выполняет роль полимерного пластификатора.

Однако, в ряде случаев требуется и корректировка состава композиции, например, в составе композиций, в которых в качестве вулканизующего агента используются пероксиды. В таких системах Левапрен выполняет своего рода роль совулканизующего агента. Аналогично действует он в системах на базе полиэтилена, сшиваемых пероксидами.

Целесообразно использование каучуков Левапрен в композициях на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков (типа Terban).

*Вулканизующие агенты.* В качестве вулканизующих агентов для ЭВАК применяются пероксиды. При этом необходимо принимать во внимание тип используемых в составе композиции ингредиентов (пластификаторов, наполнителей и др.), т.к. многие из них влияют на скорость пероксидной вулканизации и плотность сшивки. В качестве пероксидов применяются диарил-, алкил-, аралкил-, диалкил-пероксиды. Для интенсификации процессов вулканизации применяются так называемые соагенты вулканизации - триаллилизоцианурат и др. Из большой палитры пероксидов, имеющихся на рынке, ранее рекомендовалось применять пероксид

кумила. Однако вулканизаты из композиций, содержащих пероксид кумила, обладают неприятным запахом.

Для получения изделий, свободных от запаха, в качестве сшивающих агентов хорошо зарекомендовал себя 2,5-диметил-2,5бис(трет-бутилперокси)гексан, однако скорость вулканизации с этим пероксидом заметно ниже, чем с пероксидом кумила. Более эффективен 1,4-бис(трет-бутилпероксиизопропил)бензол (пероксимон F-40, перкадокс 14/40), в присутствии которого композиции по скорости вулканизации занимают промежуточное положение между двумя вышеназванными.

Для растворов Левапрена рекомендуется применять бис-(дихлорбензоил)-пероксид, который разлагается уже при температуре 100 $^0$C.

Все торговые марки пероксидов в целях безопасности смешиваются с инертными наполнителями.

В композициях на основе каучуков Левапрен пероксиды применяются, как правило, в сочетании с соагентами вулканизации такими, как триаллилцианурат (ТАЦ), триаллилизоцианурат (ТАИЦ), триметилолпропан-триметилакрилат, этилен-диметакрилат и др.

Соагенты вулканизации повышают не только плотность сшивки, но и устойчивость вулканизатов к старению.

Ниже приведены рекомендуемые дозировки вулканизующих агентов в различных композициях.

1. Смеси со светлыми наполнителями (масс. ч.)

| | | |
|---|---|---|
| 1,4-Бис-(трет-бутилпероксиизопропил)-бензол | 2-7 | (преимущественно 3-6) |
| Триаллилцианурат, 70 % | 0,5-5 | (преимущественно 1-4). |

2. Для смесей с техническим углеродом.

Дозировка на 25-30 % ниже, чем указано в пункте 1.

3. Для переработки в растворах (масс. ч.).

| | |
|---|---|
| Бис(дихлорбензоил)пероксид (50 %) | 3 |
| Триаллилцианурат | 2 |

*Противостарители.* Оптимальные свойства, с точки зрения устойчивости вулканизатов на базе ЭВАК к термоокислительному старению достигаются при введении в состав композиций стабилизаторов. В качестве последних эффективно проявляют себя производные дифениламина Vulkanol DDA или Vulkanol OCD (октилированный дифениламин) 2 масс. ч.

Сильнодействующие стабилизаторы, такие как Vulkanol 4010 NA вводить в состав композиций нецелесообразно, т.к. они тормозят пероксидную вулканизацию.

Обычно в качестве защитной группы рекомендуется применять систему:

| | |
|---|---|
| Rhenogran P-50 (50 %) | |
| (поликарбодиимид) | 3-8 |
| Vulkanol DDA или OCD | 0,5-1,5 |

Поликарбодиимид здесь выполняет роль стабилизатора гидролиза полимера.

*Наполнители.* Используют печной технический углерод N 330 (HAF) или N 550 (FEF) (до 60 масс. ч.), N 770 (SRF) (до 80 масс. ч.), N 990 (NT) (до 100 масс. ч.), тальк (до 8 масс. ч.), диоксид кремния (до 30 масс. ч.), мел, каолин, силикаты кальция и алюминия.

Критически необходимо относиться к выбору светлых наполнителей, т.к. они оказывают влияние на степень вулканизации. Хорошо предохраняют от снижения плотности вулканизационной сетки тальк (особенно мелкокристаллический), кремнезем и нейтральные каолины. Активные кремнекислоты, также как и кальций- и алюминийсиликаты дают повышенные значения прочности, однако, при этом достигается лишь средний уровень степени вулканизации. Названные наполнители особенно отрицательно влияют на процесс вулканизации, являясь источником влаги.

Для огнестойких вулканизатов на базе Левапрена в качестве наполнителей применяют гидроксид алюминия. В композиции, предназначенные для изоляции электропроводов, вводится в небольших дозировках борат цинка, образующий в случае горения стеклообразную золу, так что провод остается защищенным.

Ниже приведены дозировки наполнителей, применяемые при создании различных композиций (масс. ч.) на основе ЭВАК:

В композициях общего назначения:

| | | |
|---|---|---|
| Активный технический углерод типа N 330, N 550 | до 60 | или |
| Полуактивный технический углерод N 770 | до 80 | или |
| Неактивный технический углерод, мелкодисперсный тальк | до 100 | или |
| Нейтральный каолин | до 80 | или |
| Кремнекислота, полученная пирогенным способом | до 30 | или |
| Полуактивная кремнекислота | до 50 | |

В невоспламеняемыех композициях для свободных от галогенов изоляционных оболочек кабелей:

| | |
|---|---|
| Гидроксид алюминия | 100-200 |
| Винилсилан | 1-2 |
| Борат цинка | 10-20 |
| Карбонат магнезии | 0-20 |

В композициях для теплостойких изоляций:

| | |
|---|---|
| Тонкодисперсный тальк | 50-100 |
| Мел | 0-40 |

*Пластификаторы и смолы.* В большинстве случаев в состав композиций на базе ЭВАК входит небольшое количество пластификаторов, особенно в композициях на основе типов каучуков Левапрен, обладающих высокой вязкостью. Применение пластификатора в композициях с низковязким ЭВАК ограничено. Введение в такие смеси пластификаторов может вызывать «липкость» композиции.

В качестве пластификаторов применяются, в первую очередь, парафиновые минеральные масла с очень низкой ненасыщенностью. Нафталеновые или ароматические масла вследствие их влияния на пероксидную вулканизацию в ЭВАК практически не применяются.

Для улучшения низкотемпературных свойств вулканизатов вводятся синтетические пластификаторы. Хорошие результаты достигаются при использовании в качестве таких пластификаторов - адипатов и себацинатов и др. Применяют, например, до 10 масс. ч. дибутилфталата или нонилфталата (для морозостойкости резин), высокомолекулярных полностью насыщенных парафиновых масел (для снижения стоимости резиновой смеси) до 3 масс. ч. стеариновой кислоты. Резиновые смеси для каландрования содержат повышенное количество стеариновой кислоты для предотвращения залипания (температура валков около 70 $^0$C).

*Переработка смесей.* Изготовление резиновых смесей на основе ЭВАК производится на обычном оборудовании резиновых производств. При этом следует отметить, что все оборудование, на котором перерабатываются эти смеси, должно быть чистым, поскольку попадание в смесь ненасыщенных соединений или других реакционно-способных соединений замедляет пероксидную вулканизацию.

Смешение на вальцах ведут до образования шкурки; для предотвращения прилипания смеси к валкам в смесь вводят стеарин. Наполнители вводятся в конце смешения.

Смеси хорошо шприцуются. Температура мундштука экструдера составляет 70-90 $^0$C.

Вулканизации изделий осуществляется при 170-180$^0$C (минимум при 150$^0$C). Вулканизация паром осуществляется, как правило, при 170-220$^0$C.

*Применение.* Области применения резин на основе ЭВАК обусловлены уже описанными специфическими свойствами этого каучука. Это устойчивость к воздействию горячего воздуха, погодо- и озоностойкость, устойчивость светлых изделий к сохранению цвета, к этому следует добавить хорошие электроизоляционные свойства и отличную устойчивость вулканизатов к накоплению остаточных деформаций при высоких температурах.

Характерными областями применения ЭВАК является кабельная промышленность, где он применяется в качестве изоляционного материала; в резиновой промышленности этот каучук используется для получения формовых и шприцованных изделий, рукавов, медицинского инструмента.

Обладая хорошими адгезионными свойствами, ЭВАК находит применение для изготовления адгезивов, для гуммирования текстильных материалов.

Негорючесть каучука обуславливается его использованием для покрытия полов, для изготовления различного рода защитных оболочек и др.

Для авто-, авиа- и машиностроения изделия на основе этилен- винилацетатных каучуков представляют интерес в тех случаях, когда требуются, например, хорошие электроизолирующие свойства и пониженная горючесть [37].

Применяется ЭВАК также для модификации пластиков (например ПВХ) с целью повышения их ударной прочности; для модификации резин на основе других каучуков в качестве полимерного компонента, повышающего атмосферо- и озоностойкость композиций.

## Библиографический список


1. Handbuch für die Gummi - Industrie. - Leverkusen: Bajer, 1992. – 797 с.
2. Махлис Ф.А. Терминологический справочник по резине / Д.Л. Федюкин. - М.: Химия, 1989. - 400 с.
3. Энциклопедия полимеров : в 3 т. / ред. кол. : В.А.Каргин [и др.]. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 3. - 1150 с.
4. Большой справочник резинщика. Ч1. Каучуки и ингредиенты/Под ред. С. В. Резниченко, Б 79 Ю. Л. Морозова.- М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012.-744с.; ил.
5. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.
6. Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Демидов Д.В., Соловьева Ю.В. Каучуки для изготовления резино-технических изделий с повышенным ресурсом работоспособности. Учебное пособие.–Волгоград, ИУНЛ ВолгГТУ 2013.-72с.
7. Этилен-винилацетатные каучуки (EVM) Levapren, Levamelt http://www.nortex-chem.ru/rubber_products/157
8. Levapren® Ethylene Vinyl Acetate (EVM) // DuPont-Performance Elastomers. - 2007. - 25 p.

# 10. Термопластичные эластомеры (термоэластопласты)

Термопластичные эластомеры или термоэластопласты (ТЭП) – это материалы, которые не требуют вулканизации, но сочетают свойства резин при температуре эксплуатации с технологическими свойствами термопластов в процессе переработки в изделия. Разработка и внедрение в промышленность ТЭП является одним из наиболее крупных достижений в области эластомеров за последнее время. Эти материалы широко используются в различных отраслях промышленности. Комплекс свойств изделий из ТЭП формируется не за счет химической вулканизационной сетки, а за счет сетки физических связей, образующихся благодаря структуре ТЭП, линейные молекулы которых построены из гибких и жестких блоков.

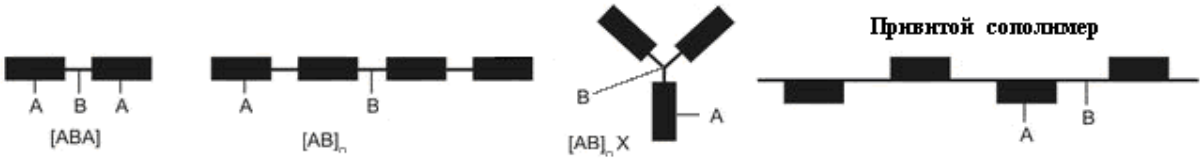
ТЭП представляют собой блоксополимеры АВА и $(АВ)_n$, где А – жесткие блоки термопластов (например, полистирольные, полиэтиленовые, полиакрилатные и др.), В – гибкие эластомерные блоки (например, полибутадиеновые, полиизопреновые, сополимерные-бутадиенстирольные, изопрен-стирольные, этилен-пропиленовые и др.).

Блоксополимеры – это линейные сополимеры, макромолекулы которых состоят из чередующихся блоков гомополимеров.

Термоэластопластами могут быть блоксополимеры, смеси каучуков с термопластами.

ТЭП на основе блоксополимеров имеют линейную структуру типа [АВА] и звездообразную типа $[AB]_nX$ (термоэластопласты стирольные трехблочные) или структуру $(AB)_n$ (термоэластопласты уретановые и полиэфирные).

Ниже приведена графическая схема строения ТЭП:




При температуре эксплуатации ТЭП жесткая фаза выполняет функции физических узлов пространственной сетки, а эластичная фаза связывает эти узлы. При более высоких температурах физические узлы обратимо разрушаются и свойства материала приближаются к свойствам расплава термопласта. Это позволяет проводить его переработку способами, применяемыми при переработке термопластов. После охлаждения до температуры эксплуатации, разрушенные физические узлы сетки восстанавливаются, и материал в изделии вновь приобретает свойства, характерные для резины.

Основные достоинства ТЭП по сравнению с традиционными вулканизатами состоят в способности к многократной переработке по технологии термопластов, которая возможна благодаря их линейной структуре. К недостаткам (также вследствие линейности макромолекул) относятся необратимая деформация под нагрузкой, особенно при повышенных температурах, и невысокая температуростойкость.

Термоэластопласты могут быть блоксополимерами, как уже указывалось выше, а также смесями каучуков с термопластами. ТЭП могут иметь кроме линейной структуры типа [АВА] также звездообразную структуру типа $(AB)_nX$ (термоэластопласты уретановые и полиэфирные, речь о которых пойдет в следующих разделах этой главы). В термоэластопластах структуры $[AB]_n$ блок А является жестким, а [В] - эластичным блоком (сегментом).

Твердые и эластичные блоки в линейной структуре ТЭП располагаются статистически или упорядоченно.

Двухблочные сополимеры [АВ] и трехблочные сополимеры структуры [ВАВ] не обладают свойствами ТЭП и ведут себя аналогично невулканизованным каучукам.

Блок-сополимеры являются термопластичными, если совместимость сегментов жесткого и эластичного блоков настолько мала, что при температуре эксплуатации жесткие сегменты ассоциируются, выделяясь в отдельную фазу. При этом $T_c$ ($T_{пл}$) сегментов эластичного блока должна быть ниже температуры эксплуатации, а $T_c$ ($T_{пл}$) жесткого блока выше нее. Молекулярная масса и объемная доля жестких блоков должны быть достаточно большими, чтобы в результате разделения фаз образовались физические узлы сетки, но не настолько чтобы материал потерял эластичность и являлся термопластом. ТЭП структуры $[AB]_n$ из-за большого числа узлов, приходящихся на одну макромолекулу, имеют более высокую эластичность, чем ТЭП структуры [АВА].

ТЭП на основе смесей каучуков с термопластами получают в виде механических смесей или продукт химических реакций между компонентами смеси (изготовление методом динамической вулканизации).

Преимуществом ТЭП по сравнению с резинами из НК и СК является возможность повторного использования отработанных изделий и отходов без регенерации, меньшая трудоемкость и энергоемкость, отсутствие процесса вулканизации.

Оптимальные свойства изделий достигаются при использовании оборудования, обеспечивающего высокую деформацию сдвига материалов, т.е. в ряду методов: литье под давлением → экструдирование → каландрование, компрессионное формование. На выходе из экструдера необходимо эффективное охлаждение, предотвращающее деформирование изделий.

ТЭП используются в основном в производстве обуви, автомобильных деталей, труб, рукавных изделий, кабельных изделий, а также при модифицировании полимерных адгезивов и покрытий.

### 10.1. Диен-виниларомати́ческие блок-сополимеры (стирольные ТЭП)

К этой группе ТЭП относятся блок-сополимеры линейной [АВА'] или звездообразной (радиальной) [АВ]Х структуры, где А и А' полистирольные (С) или поли-α-метилстирольные (М) жесткие блоки; В-полиизопреновые (И), полибутадиеновые (Б), полипропиленовые (П) или полиолефиновые, обычно полиэтиленбутиленовые (Э) – эластичные блоки.

В Российской Федерации производятся стирольные ТЭ, перечень и характеристика которых приведены в табл. 10.1.

Оптимальное содержание связанного стирола (α-метилстирола) в ТЭП равно 30-40 %; в изопреновых ТЭП - 15-40 %. При содержании связанного стирола 60-80 % материала является термопластом.

Стирольные термоэластопласты имеют высокие значения прочности, относительного удлинения, регулируемую твердость по Шору А (от 30 до 95 ед.), но относительно низкое сопротивление раздиру (20-60 Н/мм) и плохие динамические свойства.

Погодостойкость и термостойкость, маслостойкость стирольных ТЭП аналогична этим показателям для резин на основе изопреновых и бутадиен-стирольных каучуков. Модифицирование полярными мономерами повышает маслостойкость стирольных ТЭП.

Подбирая содержание связанного стирола, молекулярную массу и содержание мягчителя, можно получить ТЭП с заданными технологическими и техническими свойствами. Например, при повышении содержания стирола возрастает условная прочность при растяжении и твердость, снижается относительное удлинение при разрыве. Применение α-метилстирола повышает сопротивление раздиру и улучшает адгезионные свойства (по сравнению со стиролом).

Таблица 10.1 – Бутадиен-стирольные (ДСТ); бутадиен-метилстирольные (ДМСТ), изопрен-стирольные (ИСТ) ТЭП термоэластопласты, выпускаемые в России

| Марка | Содержание связанного стирола, % | Индекс расплава, г/10 мин ($190^0$С, нагрузка 49,1 Н) | Твердость по Шору А, усл. ед. | Характеристическая вязкость, дг/г | Стабилизатор | НТД |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ДСТ-30-01<br>1 гр.<br>2 гр. | 27-31 | -<br>- | Н.м. 65 | 1,0-1,4 | Агидол-1<br>Агидол-2<br>ВС-35 | ТУ 38.103267 -80 |
| ДСТ-30-35 | 27-31 | 3,0-5,0 | Н.б. 75 | - | | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ДСТ-30-58 | 27-31 | 5,1-8,0 | Н.б. 75 | - | | |
| ДСТ-30-814 | 27-31 | 8,1-14,0 | Н.б. 75 | - | | |
| ДСТ-30Р-01<br>1 гр.<br>2 гр. | 27-31 | | Н.б. 85<br>Н.б. 68 | 1,0-1,4<br>1,0-1,6 | Агидол-1<br>Агидол-2<br>ВС-35 | ТУ 38.40327-98 |
| ДСТ-30Р-054 | 27-31 | 0,5-4,0 | Н.б. 80 | - | | |
| ДСТ-30Р-48 | 27-31 | 4,1-8,0 | Н.б. 80 | - | | |
| ДСТ-30Р-814 | 27-31 | 8,1-14,0 | Н.б. 75 | - | | |
| ДСТ-40Р | 38-42 | 5,0-15,0 (при нагрузке 212 Н) | Н.м. 80 | - | | |
| ДСТ-30РМ | 27-31 | 2,0-9,0 | Н.м. 40 | - | | |
| ДСТ-40РМ | 43-47 | 2,0-9,0 | Н.м. 55 | - | | |
| ДСТ-30Р20ПС | 27-32 | 1,0-8,0 | Н.б. 85 | - | Агдидол-1<br>Агидол-2<br>Фосфит НФ | ТУ 38.40370-98 |
| ДСТ-30Р20ПСМ | 27-31 | 2,0-10,0 | Н.м. 45 | - | Агидол-1 | ТУ 38.40318-94 |
| ДСТ-30М | 27-31 | 3,1-8,0 | Н.б. 75 | - | Агидол-1 | ТУ 38.103497-81 |
| ДМДСТ-Р<br>м. А<br><br><br>м. Б | 29-31 (стирол+метил-стирол) | 1,0-3,0<br><br><br>1,0-6,0 | Н.б. 72 | -<br><br><br>- | Агидол-1<br>ВС-35 | ТУ 38.40353-98 |
| ДМСТ(Р)<br>1 гр.<br>2 гр. | 31-35 | <br>15-35<br>35-55 | Н.б. 75 | -<br>-<br>- | ТБ-3<br>Агидол-2 | ТУ 38.103585-85 |
| ДСМСТ | 33-37 | | | | | |
| ДМСТ-Р20ПМС<br>1 гр.<br>2 гр. | 39-45 | 2,0-3,0 | 55-65<br>1,0-6,0 | Н.м. 55 | Агидол-2 | |
| ДСТ-30-01М<br>1 гр.<br>2 гр.<br>3 гр. | 27-31 | <br>2,0-6,0<br>4,0-8,0<br>5,0-25,0 | Н.м. 30 | -<br>-<br>- | Агидол-1 | ТУ 38.40323-96 |
| ИСТ-20 | 15-20 | 45 | 0,9-1,1 | 45 | Агдиол-1 | ТУ 38.103392-83 |
| ИСТ-30<br>1 гр.<br>2 гр.<br>3 гр. | 25-30 | <br>5-20<br>21-40<br>41-70 | 75 | -<br>-<br>- | Агидол-1 | |

Введение в ТЭП некоторых ингредиентов может улучшить их свойства. Влияние пластификаторов на свойства ТЭП обусловлено их селективным растворением в жесткой или эластичной фазе.

Максимальная молекулярная масса линейных стирольных ТЭП, содержащих бутадиеновые и изопреновые блоки, составляет, соответственно, 100 и 150 тыс., звездообразных, содержащих бутадиеновые блоки – 100-170 тыс., увеличиваясь до 250-300 тыс. при наличии маслонаполненных блоков.

Стирольные ТЭП имеют высокие прочностные показатели и эластичность по отскоку, регулируемую твердость по Шору А (от 30 до 95 ед.), хорошее сопротивление многократному изгибу, высокие диэлектрические характеристики (в т.ч. при частотах до 10 Гц), но относительно низкое сопротивление раздиру.

Подбирая содержание связанного стирола молекулярную массу и содержание мягчителя (маслонаполненные образцы), можно получить ТЭП с заданными технологическими и техническими свойствами. Например, при повышении содержания стирола возрастают условная прочность при растяжении и твердость, снижается относительное удлинение.

Композиции на основе стирольных ТЭП могут содержать наполнители и масла для снижения стоимости композиции. Наполнители могут частично предотвращать ухудшение свойств материала мягчителями. Все наполнители не изменяют или не ухудшают прочностных характеристик. Усиливающие наполнители увеличивают условную прочность при растяжении при высокой температуре, но снижают текучесть полимера.

Техуглерод применяют в небольшом количестве для окрашивания композиции или для защиты от ультрафиолетового света.

Для уменьшения стоимости вводят до 100 масс. ч. мела или других минеральных наполнителей и до 100 масс. ч. мягчителей. Масла снижают условную прочность, но повышают текучесть композиции. Масла должны совмещаться с полимером эластичной фазы, но не растворяться в полистироле. Применение ароматических масел и эфирных пластификаторов недопустимо. Используют также кумаровые смолы, воски, стеариновую кислоту (1-2 масс. ч.) или цинковые соли жирных кислот (1-2 масс. ч.).

Эластичные блоки защищают от действия УФ-света и озона с помощью дибутилдитокарбамата никеля, трибутилдитиомочевины и др. антиозонантов.

Стирольные ТЭП перерабатывают на технологическом оборудовании для переработки термопластов или резиновых смесей. Композиции изготавливают в закрытом смесителе при высоких частотах вращения роторов и давлении на плунжер верхнего затвора (загрузка компонентов при 100 $^0$C, выгрузка 120- 150 $^0$C). Объем заправки на 10 % выше, чем при изготовлении резиновых смесей.

Часть наполнителя вводят вместе с ТЭП, полимерные компоненты (полистирол и др.) добавляют до ввода мягчителя. Полученную смесь гранулируют для питания экструдера или другого оборудования.

Переработку на вальцах проводят при 130-150 $^0$C, температура переднего валка на 10-20 $^0$C выше температуры заднего валка.

Экструдирование проводят на машинах холодного питания с соотношением L/D от 10:1 до 25:1 (предпочтительно выше 15:1). Температура в зонах питания, сжатия и дозирования составляет, соответственно, 115-130, 120-150, 130-170 $^0$C, температура головки 100-170 $^0$C, температура распла-

ва 135-190 $^0$С. При переработке композиций, содержащих полипропилен или полиэтилен, температура головки составляет 160-190 $^0$С.

Стирольные ТЭП применяют в производстве обуви (каблуки подошвы, кожзаменители), в производстве РТИ (трубки, рукава, формовые детали, коврики и др.), адгезивов, герметиков, покрытий, для модификации свойств термопластов, битумов, смазочных масел.

## 10.2 Термопластичные уретановые эластомеры

К термопластичным уретановым эластомерам относятся блок-сополимеры структуры $[AB]_n$, содержащие чередующиеся эластичные олигомерные и жесткие диолуретановые блоки, которые термодинамически несовместимы и существуют в виде двух фаз.

Эластичные блоки образуются при взаимодействии макромолекул гликоля (полиэтиленгликольадипинат, политетраметилендиол, полипропилендиол и др.) и диизоцианата (обычно 4,4'-дифенилметандиизоцианат). Жесткие блоки получают по реакции между тем же диизоцианатом и удлинителем цепи (обычно, бутиленгликоль-1,4). Жесткие кристаллические или аморфные блоки, содержащие не менее двух молекул диола, ассоциируются с образованием агрегатов (доменов) размером 50-150 Å (5-15 нм).

В зависимости от состава уретановые термоэластопласты (УТЭП) имеют плотность 1100-1350 кг/м$^3$, твердость по Шору А от 70 до 99. Физико-механические показатели возрастают при повышении твердости (значение условной прочности при растяжении составляет 10-60 МПа, относительное удлинение при разрыве 100-1000 %, $T_c$ – от -25 $^0$С до -50 $^0$С, максимальная температура эксплуатации 80-120 $^0$С. При 100 $^0$С относительное удлинение снижается в 2 раза).

Промышленные марки УТЭП включают УК-1 (Россия), джектотены, роймеры (США), хайпрен, парапрен (Япония), десмопаны (Германия) и др.

### 10.2.1 Характеристика каучуков десмопан (Desmopan) фирмы Bayer

Каучуки этой марки обладают превосходными техническими свойствами в сочетании с хорошей перерабатываемостью, характерной для термопластов. Переработка может осуществляться литьевыми методами, методами экструзии, методом выдувания (Blasformtechnik).

Главное преимущество уретановых ТЭП заключается в следующем:

1. Высокая износостойкость.
2. Эластичность в широком температурном интервале.
3. Высокая устойчивость к действию масел, жиров и органических растворителей.
4. Отсутствие в композициях мягчителей.
5. Устойчивость к излучениям высоких энергий.
6. Устойчивость к действию микроорганизмов.

7. Имеют хорошую погодостойкость, устойчивость к сохранению окраски, хорошую приклеиваемость к различным субстратам.

Термопластичные эластомеры занимают в определенном смысле промежуточное положение между собственно эластомерами и термопластами. Они с одной стороны в определенных границах обладают энтропийной эластичностью; с другой – способны перерабатываться как термопласты (рисунок 17.1).

В несшитом эластомере связь между молекулами осуществляется только физическими связями (кристаллизационные связи, силы Ван дер Ваальса, межмолекулярные связи), поэтому эластомеры и термоэластопласты имеют различие в набухании и растворении. Термоэластопласты ведут себя при переработке как термоэластопласты, а после охлаждения обладают свойствами эластомеров.

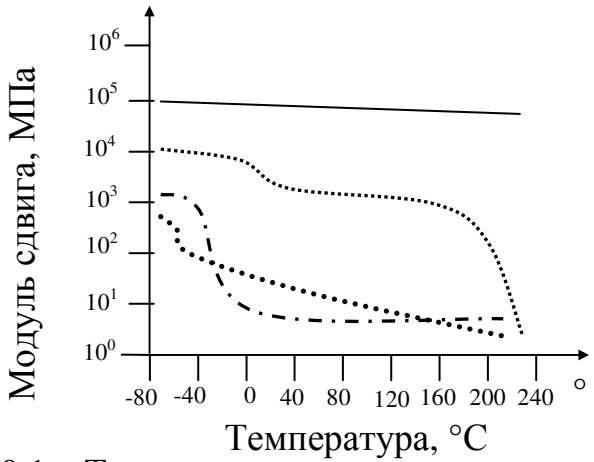



Рисунок 10.1 – Температурная зависимость модуля сдвига различных материалов:

——— сталь; ····· термопласт; ••••••• термопластичный эластомер (термоэластопласт); – · – · – эластомер

Однако, УТЭП обладают и рядом недостатков, в частности, неудовлетворительной совместимостью с некоторыми видами полимеров; относительно высокой остаточной деформацией при действии высоких температур; набуханием в хлорированных углеводородах; низкой устойчивостью к действию растворов кислот и щелочей, горячей воды и пара.

### 10.2.2 Химия и морфология термоэластопластов

Термоэластопластичные полиуретановые эластомеры типа Desmopan изготавливаются из трех компонентов, реагирующих между собой:

1. Диизоцианат (чаще всего метилен-бис-4,4'-дифенилдиизоцианат (МДИ)).

2. Высокомолекулярный диол.

3. Так называемый удлинитель цепи. Это как правило, низкомолекулярный диол, например, бутандиол-1,4.

Существуют различные методы изготовления ТЭП. При процессе с образованием преполимера - предварительном взаимодействии диизоцианата и диола (с концевыми NCO-группами). Этот продукт подвергают затем взаимодействию с удлинителем цепи с образованием высокомолекулярного соединения. Так как ОН-группы (из высокомолекулярного диола) реагируют с NCO-группами с образованием уретановых блоков, то должно соблюдаться следующее мольное соотношение компонентов:

$$\frac{\text{Диизоцианат}}{\text{Диол} + \text{Экстендер (удлинитель цепи)}},$$

значение которого близко к 1. Если значение этого соотношения заметно меньше 1, то образуются низкомолекулярные продукты; при значении выше 1 - могут образовываться сшитые продукты.

Изменение свойств УТЭП в широком диапазоне достигается путем применения различных по химической природе диольных компонентов. Это относится прежде всего к высокомолекулярным диолам. Различают высокомолекулярные диолы сложных полиэфиров и высокомолекулярные диолы простых полиэфиров. Следует сказать, что продукты, полученные из сложных полиэфиров, обладают большей износостойкостью, более высокой устойчивостью к воздействию углеводородов (меньшим набуханием в них).

УТЭП из низкомолекулярных полиэфиров имеют лучшие низкотемпературные свойства, более высокую устойчивость к гидролизу и действию микроорганизмов. УТЭП смешанного типа (полиэфиркарбонатные УТЭП) сочетают частично лучшие качества названных выше ТЭП (здесь имеется в виду, что физические свойства, такие как сопротивление раздиру и износу сопоставимы только для продуктов, обладающих высокой твердостью). В таблице 10.2 приведены сравнительные свойства УТЭП на основе сложных и простых полиэфиров.

Таблица 10.2 – Сравнительные свойства УТЭП на основе сложных и простых полиэфиров

| Свойства | УТЭП из сложного полиэфира | УТЭП из простого полиэфира |
|---|---|---|
| Условная прочность при растяжении | ++ | 0 |
| Сопротивление истиранию | ++ | 0 |
| Сопротивление раздиру | ++ | 0 |
| Устойчивость против<br>а) гидролизующих растворов<br>б) микроорганизмов | <br>$- \rightarrow 0$<br>$- \rightarrow 0$ | <br>+<br>++ |
| Водо- и паропроницаемость | 0 | + |

| | | |
|---|---|---|
| Ударная прочность при низких температурах | 0 | ++ → 0 |

++ - очень хорошая; 0 - средняя;

+ - хорошая; – - плохая.

В УТЭП функции жестких сегментов выполняют уретаны из ВДИ и удлинителя цепи, в то время как высокомолекулярные эфиры выполняют функции мягких сегментов.

С увеличением доли жестких сегментов возрастает твердость по Шору и прочностные характеристики; с возрастанием доли мягких сегментов улучшается эластичность, ударная прочность на холоде.

Кристаллические сегменты, жесткие при комнатной температуре при воздействии тепла обратимо расплавляются, что позволяет перерабатывать ТЭП как термопласт. В отношении "сшивания", которое носит энтропийный характер, играют роль следующие факторы:

- кристалличность жестких сегментов;
- водородные мостичные связи;
- смесь фаз / разделение фаз (как функция температуры);
- "тепловая предистория";
- полиморфизм.

*Ассортимент УТЭП Десмопан*. Ассортимент уретановых термоэластопластов базируется на четырех группах полиэфиров, применяемых для их синтеза, и подразделяется на семь типов (таблица 10.3).

Таблица 10.3 - Ассортимент уретановых термоэластопластов

| Твердость | Сложный полиэфир | | | Специальных эфир | | Эфир-карбомат | Простой полиэфир |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1<br>тип 100 | 2<br>тип 200 | 3<br>тип 300 | 4<br>тип 400 | 5<br>тип 500 | 6<br>тип 700 | 7<br>тип 900 |
| 80 Шор А | | | | КА 8366 | | КА 8550 (Е) | KU 2–8600 (Е) |
| 85 Шор А | | | 385 (Е) | 487 | 585 (Е)<br>588 (Е)[1] | 786 (Е) | КА 8369 (Е) |
| 90 Шор А | 192 | | 392 (Е) | | 590 | 794 (790) | КА 8375 |
| 50 Шор Д | 150 | | КА 8370 (Е) | | | | |
| 55 Шор Д | 155 | | 356 | 455 | | | КА 8406 |
| 60 Шор Д | | КА8377 | 359 | 460 | | | |
| 65 Шор Д | | КА 8410 | КА 8371 | 455 | | | КА 8333 |
| 70 Шор Д | | КА 8417 | КА 8372 | 472 | | | |

Примечание.
(1) – Сложный полиэфир / простой полиэфир
(E) – экструзионноспособные ТЭП.

Все УТЭП Десмопан на основе сложных полиэфиров (типов 100, 200, 300, 400 и 500) содержат средства защиты от гидролиза, благодаря чему значительно расширяются сроки их хранения без изменения исходных свойств. Карбоксилированные УТЭП на основе простых полиэфиров представлены типами Десмопан 700 и 900.

Все ТЭП Десмопан пригодны для переработки методом литья под давлением. Экструзионноспособные типы ТЭП обозначены индексом Е, их перечень приведен в таблице 10.4.

Таблица 10.4 – УТЭП Десмопан, перерабатываемые методом экструзии

| Группы сырья | Типовая группа | Тип | Твердость Шор А | Особенности | Применение |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Сложный полиэфир | 300 | 385 | 85 | Очень высокая износостойкость | Пленки, рукава, профили, шнуры круглого сечения, обкладка кабелей |
| | | 392 | 90 | Пригоден также для изготовления деталей методом выдувания | Изделия выдувные, пневматиче- ские рукава, профили, шнуры круглого сечения |
| | | КА 8370 | 94 | – // – | Изделия выдувные, пневматические рукава, профили |
| Специальный сложный полиэфир | 500 | 585 | 85 | Очень высокая износостойкость, устойчивость к действию микробов | Рукава, шнуры круглого сечения, обкладка кабелей |
| | | 588 | 88 | Высокая микробоустойчивость. Высокая эластичность на холоде | Обкладка кабелей, рукава |
| Карбоксилированный простой полиэфир | 700 | КА 8550 786 | 80 88 | Особо высокие показатели микробо– и гидролизостойкости | Промежуточный слой резинотканевых рукавов высокого давления |
| Простые эфиры | 900 | KU– 2– 8600 | 82 80 | Особенно высокие показатели микробо– и гид- | Пленки. Обкладка кабелей |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | КА 8369 | | ролизостойкости, особенно высокая эластичность на холоде | |

*Номенклатура УТЭП Десмопан.* Первая цифра в обозначении продукта Десмопан указывает на отношение к типу (ряду) ТЭП, характеризующему химический состав продукта, последние две цифры обозначают значение его твердости по Шору (± 2). Если значение последних цифр выше 75, то они обозначают твердости по Шору А, в других случаях − по шкале Шор Д. Пример:

Десмопан 359 − продукт типа 300 (сложный полиэфир) с твердостью 59 Шор Д.

Десмопан 794 − продукт типа 700 (карбоксилированный эфир) с твердостью 94 Шор А.

### 10.2.3 Механические свойства УТЭП

Механические свойства УТЭП необходимо рассматривать по отношению к их жесткости (твердости). Твердость для разных групп УТЭП по шкале А колеблется в интервале от 77 до 98 ед. Шор А, по шкале Б − от 40 до 75 ед.

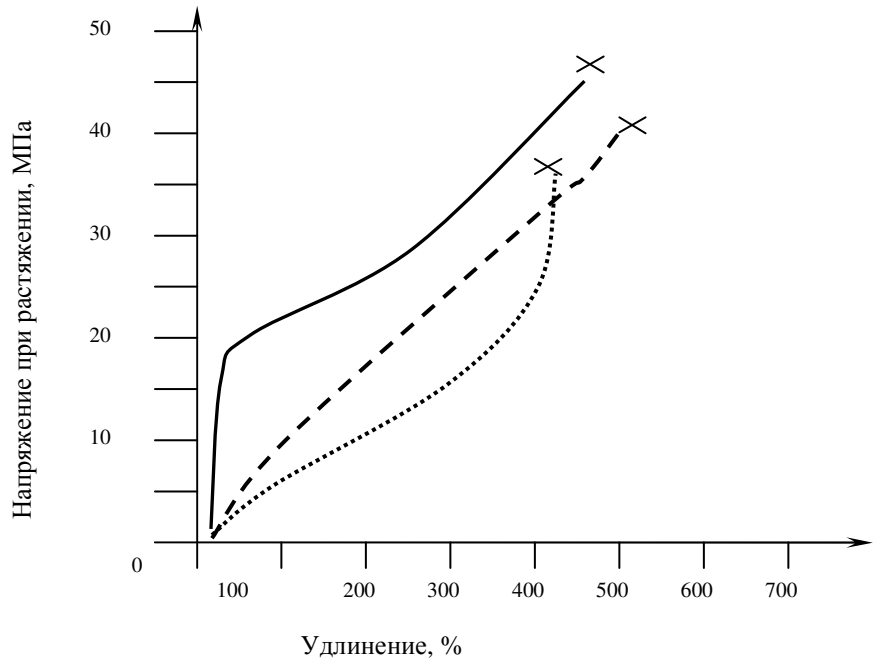



Рисунок 10.2 – Кривые растяжения УТЭП: ——— Десмопан 460; - - - - - Десмопан 790; ····· Десмопан385; x − значение условной прочности при растяжении

Характерным для групп УТЭП является величина значения достигаемой величины модуля и условной прочности при растяжении. Более высокие значения этих показателей достигаются у ТЭП с более высокой твердостью (рисунок 10.2).

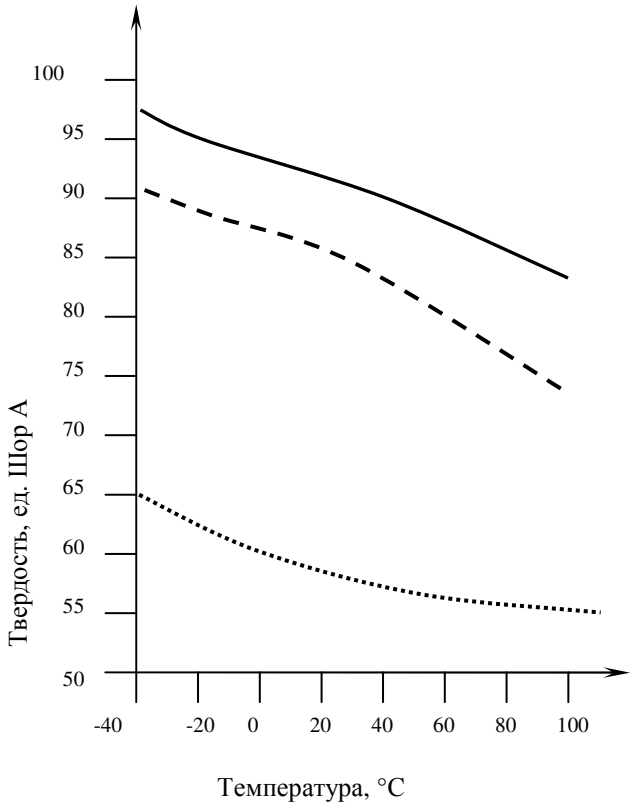



Рисунок 10.3 – Зависимость твердости от температуры
——— Десмопан 190 (Шор А),
- - - - - Десмопан 385 (Шор А),
····· Десмопан 460 (Шор Д).

УТЭП обладает высокой износостойкостью и сопротивлением раздиру, усталостной выносливостью. Десмопан работоспособен в довольно широком интервале температур. Температурные границы работоспособности изделий при этом зависят от типа применяемого УТЭП, режимов эксплуатации и типа изделия. Они могут быть работоспособны при температурах до - 40 0С. При высоких температурах изделия кратковременно работоспособны при температурах около + 129 0С. При долговременной эксплуатации все типы Десмопанов работоспособны при температурах около 80 0С.

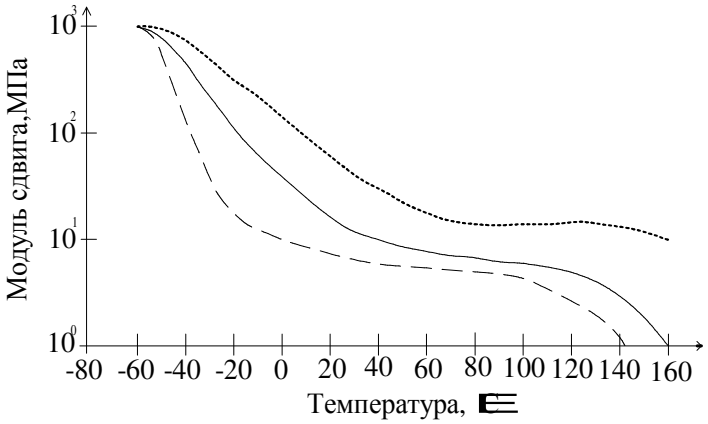



Рисунок 10.4 – Зависимось модуля сдвига от температуры:
——— Десмопан 190 (Шор А),
– – – – – Десмопан 385 (Шор А),
..... Десмопан 460 (Шор Д).

Работоспособность изделий определяется характером зависимостей свойств материалов от температуры (твердости, модуля). Эти зависимости проявляются в большей степени, чем у каучуков (рисунки 10.3, 10.4).

### 10.2.4 Устойчивость УТЭП к внешним воздействиям

Ниже описывается устойчивость УТЭП к действию различного вида химических соединений наиболее часто встречающихся на практике.

*Вода.* В чистой воде, как пресной, так и морской, УТЭП при нормальной температуре могут сохранять исходные свойства в течение многих лет. Однако, при повышении температуры примерно до 60 $^0$C начинают проявляться некоторые изменения свойств полимера. Так при выдерживании образцов ТЭП при 70 $^0$C в течение нескольких недель наблюдается снижение условной прочности при растяжении примерно на 30 %, а при температуре 100 $^0$C такие изменения наблюдаются уже через несколько суток.

Различная устойчивость отдельных типов УТЭП к действию внешних воздействий определяется природой применяемых для их синтеза продуктов и их соотношением (таблица 10.5). В ряду: простые эфирные группы − уретановые группы − сложноэфирные группы гидролизуемость возрастает.

Таблица 10.5 – Устойчивость УТЭП Десмопан к внешним воздействиям

| Стабильность против | Тип | | |
|---|---|---|---|
| | Сложные эфиры, ряды 100, 300, 400, 500 | Карбонатные полиэфиры, ряд 700 | Простые полиэфиры, ряд 900 |
| Водяной пар | $0 \rightarrow +$ [1)] | ++ | ++ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Кислород воздуха | + | 0 → + [2)] | 0 → + [2)] |
| Влияние погодных условий | + | + | + |
| УФ−свет | 0 → + [3)] | 0 → + [3)] | 0 → + [3)] |
| Радиоактивные излучения | ++ | + | 0 → + [3)] |

++ очень стабильны; + стабильны; 0 - не стабильны;

В противоположность каучуковым вулканизатам (НК, БСК, ХПК и др.) УТЭП в значительно большей степени подвержены гидролизу. Посредством введения в состав УТЭП защитных средств − ароматических поликарбондиимидов (Stabaxol P, Rhenogran 50), их устойчивость к гидролизу значительно возрастает.

*Кислоты и щелочи.* В кислых и щелочных водных растворах скорость гидролиза УТЭП возрастает. В концентрированных кислотах и щелочах продолжительность работоспособности изделий из УТЭП незначительна. Следовательно, контакт таких изделий с кислотами и щелочами должен быть исключен.

*Растворители.* УТЭП относительно слабо набухают в насыщенных алифатических и циклоалифатических углеводородах, при экслпуатации изделий в этих условиях предпочтение следует отдать ТЭП на основе сложных полиэфиров. Сильно набухают УТЭП в ароматических, в хлорированных и других полярных растворителях, таких как этилацетат, метанол, метилэтилкетон, ацетон. Следует отметить, что с ростом твердости полимера способность к набуханию снижается.

Некоторые сильнополярные растворители способны растворять УТЭП (тетрогидрофуран, N−метилпирролидон, диметилформамид).

*Масла и жиры.* ТЭП типа Десмопан очень хорошо устойчивы к действию чистых минеральных масел и жиров. Специально модифицированные смазочные масла и жиры при высоких температурах могут быть не совместимы с УТЭП, поэтому при их применении следует предварительно проверить их влияние (при различных дозировках) на механические свойства полимера.

*Топливо.* ТЭП типа Десмопан устойчивы к действию топлив, в которых не применяются в качестве добавок спирты. Наличие в бензине спиртов может при длительном воздействии вызвать повреждение полимера.

*Окислители.* Вследствие того, что УТЭП не содержат в молекуле двойных связей, их устойчивость к действию окислителей очень высока по сравнению с каучуками общего назначения (НК, БСК, ХПК). Как правило, в состав композиций на основе УТЭП стабилизаторы термоокислительного старения не вводятся. Устойчивость к окислению зависит от химического строения диола (табл. 10.5).

*Электрические свойства*. Полярный характер материала отражается на электрических свойствах. Электрическое сопротивление их меньше, чем у НК, БСК или силиконовых каучуков, но заметно выше, чем у БНК.

*Устойчивость против микробов.* При контакте с загрязнениями, особенно во влажных условиях, на полиуретановых эластомерах могут поселяться микробы, в результате чего может пострадать качество изделий. Таким воздействиям подвергаются в большей степени мягкие изделия, чем твердые. В условиях эксплуатации, когда изделия могут быть подвержены воздействию бактерий, необходимо применять специальные добавки типа УТЭП, обладающие от хорошей до очень хорошей устойчивостью к воздействию микробов.

## 10.3 Характеристика ТЭП типа Десмопан

Все УТЭП типа Десмопан поставляются в виде цилиндрических гранул. Хранить ТЭП следует при температуре 25 $^0$С; срок хранения в оригинальной упаковке 0,5 года.

*Десмопан типа 100.* Термоэластопласты этого ряда пригодны для изготовления изделий методом литья под давлением. Они отличаются очень высокой износостойкостью. Прочностные характеристики возрастают с увеличением твердости. Все продукты этого ряда обладают хорошей текучестью при термопластической переработке, хорошо снимаются с пресс-форм.

Применяются для производства изделий, требующих высокой износостойкости, например, каблуков обуви, ободов для колес автокар и др.

Таблица 10.6 – Свойства УТЭП типа Десмопан 100

| Свойства | Десмопан | | |
|---|---|---|---|
| | 192 | 150 | 155 |
| Твердость, Шор А | 92 | 96 | 97 |
| Твердость, Шор Д | 44 | 53 | 56 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 45 | 50 | 50 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 450 | 400 | 450 |
| Напряжение при 10 % удлинении, МПа | 4,3 | 7,0 | 8,3 |
| Напряжение при 20 % удлинении, МПа | 6,0 | 9,0 | 10,7 |
| Напряжение при 100 % удлинении, МПа | 10 | 15 | 16,5 |
| Сопротивление раздиру, кН/м | 90 | 110 | 130 |
| Эластичность, % | 43 | 32 | 32 |
| Остаточная деформация сжатия после старения:<br>70 ч., 22 $^0$С, %<br><br>24 ч., 70 $^0$С, % | <br><br>25<br>60 | <br><br>25<br>55 | <br><br>30<br>5 |
| Плотность, г/см$^3$ | 1,23 | 1,25 | 1,23 |

*Десмопан типа 200.* В этот ряд ТЭП входят специальные продукты, применяемые для изготовления спортивной обуви (обувь для лыж и конь-

ков, альпинистская обувь). Эти материалы износостойки и морозостойки, обладают также высоким сопротивлением раздиру.

Таблица 10.7 – Свойства УТЭП типа Десмопан 200

| Свойства | Десмопан | | |
|---|---|---|---|
| | КА 8377 | КА 8410 | КА 8417 |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Твердость, Шор А | 63 | 66 | 68 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 45 | 45 | 45 |
| Относительное удлинение при растяжении, % | 350 | 350 | 350 |
| Напряжение при 100 % удлинении, МПа | 230 | 350 | 350 |
| Сопротивление раздиру, кН/м | 140 | 180 | 190 |
| Эластичность, % | 38 | 40 | 40 |
| Плотность, г/см$^3$ | 1,18 | 1,18 | 1,18 |

*Десмопан типа 300.* Все продукты этого типа пригодны для изделий, перерабатываемых методом литья под давлением, а такие типы ТЭП, как 385, 392 и КА 8370, кроме того, хорошо подвергаются шприцеванию.

Для получения изделий из ТЭП этого типа, обладающих высокой механической прочностью, применяют Десмопан 356; 359; КА 8371 и КА 8372. Эти ТЭП обладают более высокой гидролитической устойчивостью, чем ТЭП ряда Десмопан 100, Десмопан 359 и 385; отличаются хорошей текучестью. Десмопан 385, кроме того, обладает очень высокой эластичностью на холоде. Все материалы этого ряда имеют низкие показатели набухания в маслах, жирах и растворителях.

Комплекс положительных свойств ТЭП Десмопан типа 300 дает возможность использовать их для изготовления широкого ассортимента изделий методом экструзии, а также изделий, подвергающихся в процессе эксплуатации сильным механическим нагрузкам.

Таблица 10.8 – Свойства УТЭП типа Десмопан 300

| Свойства | Десмопан | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 385 | 392 | КА 8370 | 356 | 359 | КА 8371 | КА 8372 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Твердость, Шор А | 66 | 92 | 96 | 97 | 97 | 97 | 98 |
| Твердость, Шор Б | 32 | 46 | 53 | 55 | 59 | 63 | 69 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 40 | 45 | 45 | 50 | 50 | 55 | 55 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 450 | 450 | 350 | 400 | 350 | 350 | 340 |
| Напряжение при удлинении | | | | | | | |
| 10 %, МПа | 1,5 | 3,1 | 5,8 | 8 | 10,5 | 13,4 | 20,5 |
| 20 %, МПа | 2,5 | 4,7 | 8,1 | 11,0 | 13,0 | 15,9 | 24,5 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 %, МПа | 6,0 | 9,0 | 15,0 | 19,0 | 20,0 | 24,0 | 29,0 |
| Сопротивление раздиру, кН/м | 70 | 80 | 100 | 130 | 120 | 170 | 220 |
| Эластичность, % | 42 | 33 | 32 | 32 | 33 | 36 | 42 |
| Остаточная деформация сжатия: | | | | | | | |
| 40 ч., 22 $^0$С, % | 30 | 25 | 30 | 30 | 35 | – | – |
| 24 ч., 70 $^0$С, % | 35 | 41 | 50 | 50 | 60 | – | – |
| Плотность, г/см$^3$ | 1,2 | 1,21 | 1,22 | 1,25 | 1,23 | 1,23 | 1,24 |

*Десмопан типа 400.* Этот типовой ряд ТЭП представляет материалы, перерабатываемые методом литья под давлением. В отличие от ТЭП ряда Десмопан 100 и Десмопан 300, в зависимости от типа, имеют улучшенные свойства, к которым можно отнести следующие (табл. 10.9):

а) меньшее накопление остаточных деформаций;

б) повышенная устойчивость к гидролизу (особенно у Десмопан 455, 460 и 472);

в) повышенная устойчивость к действию масел, жиров (Десмопан 455, 460, 475);

г) эластичность и устойчивость к деформированию под действием тепловых воздействий; хорошая извлекаемость из пресс-форм.

Десмопан 460 и особенно 487 требуют лишь кратковременных циклов пластикации. Тип 472 наиболее твердый полимер этого ряда продуктов, а КА 8366 − наиболее мягкий.

ТЭП Десмопан типа 400 применяются для изготовления различных функциональных деталей, в машино− и приборостроении.

Таблица 10.9 – Свойства УТЭП типа Десмопан 400

| Свойства | Десмопан | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | КА 8366 | 487 | 455 | 460 | 472 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Твердость, Шор А | 79 | 87 | 96 | 97 | 98 |
| Твердость, Шор Б | 30 | 34 | 56 | 58 | 73 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 30 | 30 | 40 | 35 | 50 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 600 | 450 | 400 | 350 | 250 |
| Напряжение при удлинении | | | | | |
| 10 %, МПа | 1,0 | 1,9 | 8,0 | 14 | 28,0 |
| 20 %, МПа | 2,1 | 3,0 | 10,0 | 17,5 | 29,0 |
| 100 %, МПа | 5,0 | 6,0 | 15,0 | 21,0 | 31,0 |
| Сопротивление раздиру, кН/м | 45 | 60 | 100 | 120 | 190 |
| Эластичность, % | 48 | 45 | 33 | 40 | 42 |
| Остаточная деформация при сжатии: | | | | | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 70 ч., 22 $^0$C, % | 22 | 25 | 30 | 25 | – |
| 24 ч., 70 $^0$C, % | 38 | 45 | 50 | 45 | – |
| Плотность, г/см$^3$ | 1,20 | 1,21 | 1,20 | 1,22 | 1,24 |

*Десмопан 500.* За исключением твердого материала Десмопан 590, остальные материалы этого ряда пригодны для переработки методами экструзии и литья под давлением. Для изготовления изделий методом выдувания предпочтение следует отдать Десмопану 392.

Изделия из УТЭП этого ряда имеют высокую устойчивость против действия микробов и имеют высокие показатели механических свойств. Десмопан типа 590 обладет хорошей погодо− и гидролитической устойчивостью. Десмопан 588 предпочтительно использовать в качестве защитных покрытий кабелей. Продукты ряда 500 применяются преимущественно для изготовления подошв спортивной обуви, защитных обкладок кабелей и др. В таблице 10.10 приведены свойства ТЭП Десмопан 500.

Таблица 10.10 – Свойства УТЭП типа Десмопан 500

| Свойства | Десмопан | | |
|---|---|---|---|
| | 585 | 588 | 590 |
| Твердость, Шор А | 85 | 88 | 92 |
| Твердость, Шор Б | 32 | 33 | 42 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 40 | 30 | 40 |
| Напряжение при растяжении<br>10 %, МПа<br>20 %, МПа<br>100 %, МПа | <br>1,3<br>2,6<br>5,0 | <br>1,7<br>2,8<br>6,0 | <br>2,8<br>4,5<br>9,0 |
| Сопротивление раздиру, кН/м | 70 | 55 | 85 |
| Эластичность, % | 42 | 36 | 30 |
| Остаточная деформация сжатия:<br>70 ч., 22 $^0$C, %<br>24 ч.,70 $^0$C, % | <br>30<br>55 | <br>30<br>65 | <br>25<br>50 |
| Плотность, г/см$^3$ | 1,2 | 1,15 | 1,21 |

**Десмопан типа 700.** Продукты этого ряда обладают одновременно хорошими показателями гидролизо− и микробоустойчивости.

Десмопан 786 пригоден для изготовления изделий, контактирующих с продуктами питания.

Примерами применения продуктов типа 700 является изготовление защитных покрытий, кабелей и пожарных рукавов (таблица 10.11).

*Десмопан типа 900.* Продукты этого ряда обладают такими же положительными характеристиками, как ТЭП типа 900. Эти полимеры обладают отличными показателями механических свойств и отличными показателями свойств при низких температурах (таблица 10.12).

Таблица 10.11 – Свойства УТЭП типа Десмопан 700

| Свойства | Демопан | | |
|---|---|---|---|
| | КА−8550 | 786 | 794 |
| Твердость, Шор А | 78 | 88 | 92 |
| Твердость, Шор Б | − | 33 | 42 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 30 | 30 | 35 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 550 | 500 | 450 |
| Напряжение при удлинении<br>10 %, МПа<br>20 %, МПа<br>100 %, МПа | <br>1,3<br>2,6<br>5,0 | <br>1,7<br>2,8<br>6,0 | <br>2,8<br>4,5<br>9,0 |
| Сопротивление раздиру, кН/м | 70 | 55 | 85 |
| Остаточная деформация сжатия:<br>70 ч., 22 $^0$С, %<br>24 ч., 70 $^0$С, % | <br>30<br>55 | <br>30<br>65 | <br>25<br>50 |
| Плотность, г/см$^3$ | 1,20 | 1,15 | 1,21 |

Таблица 10.12 – Свойства УТЭП типа Десмопан 900

| Свойства | Десмопан | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | KU 2−8600 | КА 8369 | КА 8372 | КА 8406 | КА 8333 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Твердость, Шор А | 82 | 89 | 93 | 97 | 98 |
| Твердость, Шор Д | − | 40 | 42 | 57 | 66 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 40 | 40 | 40 | 45 | 47 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 500 | 450 | 380 | 350 | 325 |
| Напряжение при удлинении<br>10 %, МПа<br>20 %, МПа<br>100 %, МПа | <br>−<br>−<br>5,1 | <br>2,9<br>4,4<br>7,5 | <br>3,5<br>6,3<br>11,0 | <br>12,0<br>16,0<br>22,0 | <br>16,5<br>18,1<br>25,0 |
| Эластичность, % | 45 | 42 | 34 | 38 | 47 |
| Сопротивление раздиру, кН/м | 50 | 50 | 90 | 140 | 150 |
| Остаточная деформация сжатия<br>70 ч., 22 $^0$С, %<br>24 ч., 70 $^0$С, % | <br>−<br>− | <br>25<br>60 | <br>25<br>60 | <br>−<br>− | <br>−<br>− |
| Плотность, г/см$^3$ | 1,11 | 1,11 | 1,14 | 1,18 | 1,15 |

Области применения десмопан типа 900: специальные обкладочные материалы для кабелей, спортивная обувь (обувь для лыжного спорта), рукава, пленки.

## 10.4 Составление композиций на основе УТЭП

Все ТЭП типа Десмопан содержат необходимые для переработки вспомогательные вещества. В большинстве случаев эти полимеры используются без наполнителей и пластификаторов. Минеральные наполнители, такие как силикаты, тальк, мел используются в случае необходимости в качестве разбавителей или в качестве ингредиентов, улучшающих выемку деталей из пресс-форм. Кроме того, в состав композиций иногда включают стекловолокно, выполняющее роль усиливающего наполнителя.

К ингредиентам, постоянно вводимым в состав композиций из УТЭП, следует отнести стабилизаторы, защищающие полимер от УФ–лучей, а также, в случае необходимости, пигменты и красители (в виде паст). Фирма Байер выпускает подобные композиции под торговым наименованием PU 0160.

*Окрашивающие вещества.* Продукты Десмопан имеют собственную окраску. В зависимости от типа продукта цветовой тон изменяется от желтоватого до непрозрачного белого. Окрашивание может быть проведено путем введения при переработке пигментов или красителей. Фирма Байер производит окрашивающие пасты на основе полиуретана или поливинилхлорида.

*Средства защиты от гидролиза.* Устойчивость к гидролизу значительно возрастает при введении в состав УТЭП стабилизатора гидролиза – поликарбодиимида (Rhenogran P–50). В продукты Десмопан на основе сложных эфиров этот стабилизатор введен уже при синтезе.

*Продукты снижающие коэффициент трения.* Для этих целей применяются графит, дисульфид молибдена, фторированные углеводороды, силиконовые масла.

## 10.5 Переработка композиций на основе УТЭП

*Подготовка к переработке.* УТЭП поставляются потребителям в виде гранул, упакованных во влагонепроницаемые мешки или коробки. Если продукт хранится продолжительное время распакованным, то перед переработкой его необходимо подвергнуть просушке при 100–110 $^0$C в интервале времени от 30 мин. до 2–х ч. Если в состав УТЭП вводятся добавки (красители, отходы производства изделий из УТЭП и др.), то они также должны быть просушены.

*Общие замечания к переработке.* Переработка УТЭП осуществляется методом экструзии, литья под давлением, методом выдувания, каландрованием. Кроме того, следует отметить, что при изготовлении некоторых изделий УТЭП подвергаются операциям склеивания, сварки, стыковки и т.д.

Первые два из названных способов применяются наиболее часто. Изделия, предназначенные для работы в напряженном состоянии, рекомендуется после изготовления подвергать операции термостатирования, чтобы достичь оптимальных физико−механических свойств. Изделия с твердостью ниже 90 ед. по Шору А выдерживают в термостате при температуре 80−90 $^0$С, более твердые изделия − 110 $^0$С, в течение 15−20 ч. Изделия, которые невозможно термостатировать (длинномерные изделия, например), перед применением должны вылежаться при температуре не ниже 20 $^0$С в течение 4−6 недель.

Значительным преимуществом ТЭП перед эластомерами является возможность повторного использования отходов и дефектных изделий. При этом перед переработкой отходы должны быть предварительно гранулированы. Полученный вторичный продукт должен быть чистым и сухим. В оригинальный продукт можно добавлять до 30 % вторичного продукта без существенного ухудшения свойств. Следует обращать внимание на то, чтобы ТЭП и гранулы вторичного продукта имели примерно одинаковую вязкость.

*Экструзия.* Для переработки УТЭП этим методом пригодно оборудование, применяемое для переработки термопластов.

Надежными для переработки ТЭП зарекомендовали себя экструдеры с трехзонными шнеками (рис. 10.4). Форма шнекового узла должна иметь цилиндрическую форму, чтобы между шнеком и цилиндром не скапливалась масса материала. Число оборотов шнека не должно быть слишком большим, т.к. в противном случае может происходить деструкция полимера. В зависимости от диаметра шнека скорость его вращения составляет максимум 40 мин$^{-1}$ (при диаметре 150 мм) и до 190 мин$^{-1}$ (при 30 мм).

Шнек должен иметь большой сдвиговый момент, поэтому зона загрузки должна быть термостатированной, и температура в зоне загрузки должна составлять от 20 до 30 $^0$С.

Температура массы материала в зонах экструдера зависит от свойств материала. При твердости по Шору А 75-90 (Шор Д 28-40) она составляет 180-210 $^0$С; при твердости более 90 ед. по Шору А (Шору А 55-75) - 210-245 $^0$С. Распределение температуры по зонам шприцмашины показана на рис. 10.5.

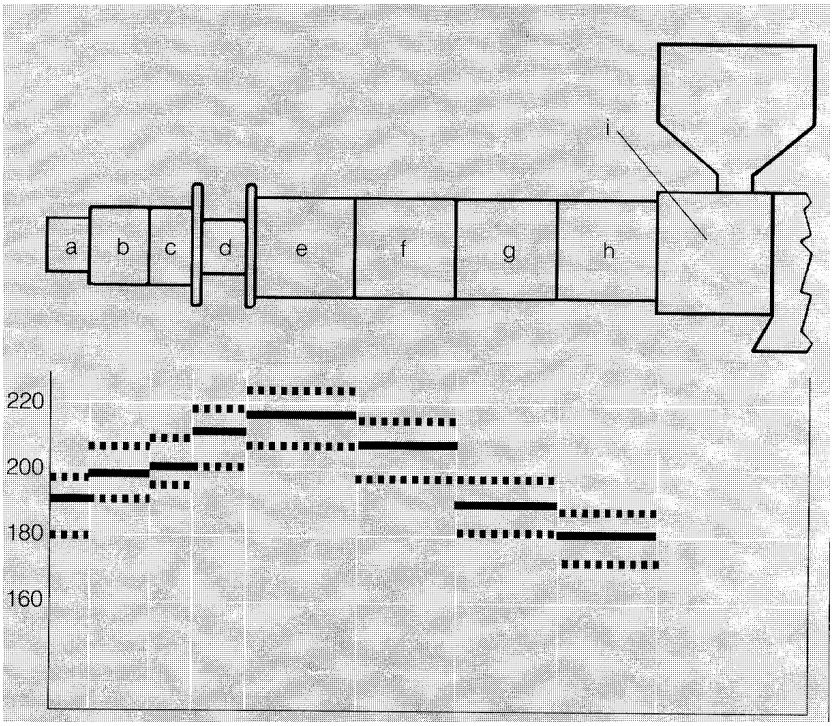



Рисунок 10.5 – Температурная программа экструдера:
a – 195 $^0$C; b – 205 $^0$C; c – 215 $^0$C; d – 205 $^0$C; e – 190 $^0$C.

## 10.6 УТЭП, усиленные стекловолокном

Усиление полимеров стекловолокном применяется уже давно. Применять стекловолокна для усиления термоэластопластов стали сравнительно недавно. Комбинация относительно мягкого УТЭП с твердым стекловолокном придает материалу специфические свойства, а именно: высокие показатели твердости и модуля упругости, повышенную изгибоустойчивость при повышенных температурах, хорошую ударную прочность при низких температурах, повышенную устойчивость против действия масел и топлив и др.

В таблице 10.13 даны сравнительные данные о свойствах ненаполненных и наполненных стекловолокном УТЭП.

Таблица 10.13 – Влияние стекловолокна на свойства УТЭП

| Свойства | Содержание Стекловолокна (%) | |
|---|---|---|
| | 0 | 20 |
| Твердость, Шор Д | 60 | 72 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 55 | 65 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 330 | 30 |
| Е–модуль, МПа | 400 | 2300 |
| Коэффициент линейного расширения, $^0C^{-1}$ | $200 \cdot 10^{-6}$ | $20 \cdot 10^{-6}$ |

Введение в УТЭП стекловолокна влияет на зависимость модуля сдвига от температуры (рис. 10.6). При высоких температурах наблюдается заметное улучшение этого показателя у наполненных УТЭП. Коэффициент лишь немного выше, чем у алюминия и примерно в два раза выше, чем у стали (УТЭП с твердостью 60 Шор Д и 20 % стекловолокна). Благодаря этому такой материал может быть использован для изготовления боковых деталей автомобилей.

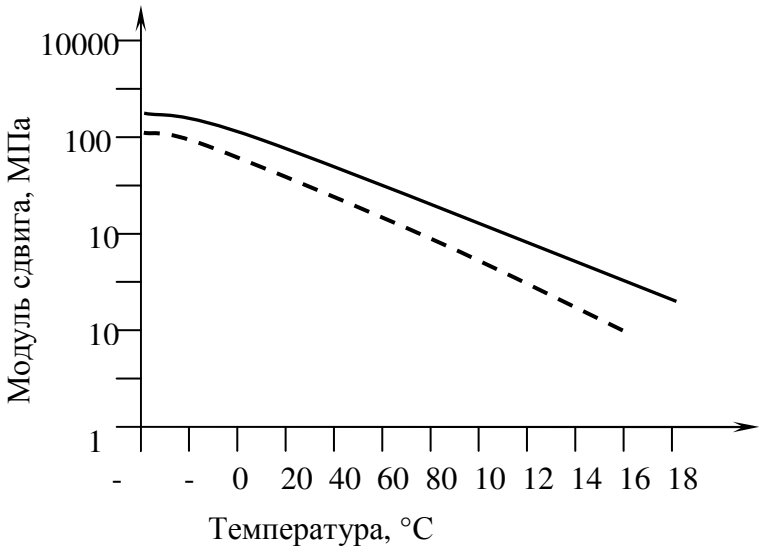



Рисунок 10.6 – Зависимость модуля сдвига УТЭП от температуры:
——— наполненный стекловолокном; - - - - - ненаполненный

### 10.7 Смешение УТЭП с полимерами других типов

Различают три вида композиций УТЭП с другими полимерами:

1. Композиции, в которые УТЭП вводится в небольших количествах.
2. Композиции, в которых УТЭП и другие полимеры содержатся в равных количествах.
3. Композиции, в которых УТЭП является основных компонентом.

В первом случае УТЭП выступает в роли модификатора. Специальные марки мягких типов Десмопан применяют для модификации хрупких высокомодульных синтетических материалов, таких как ненасыщенных полиэфирных смол, эпоксидных смол, полиоксиметилена или полибутилентерефталата. Основным преимуществом такой модификации материала является повышение эластичности при низких температурах и ударопрочности. Другие свойства основного полимера при этом остаются практически неизменными.

УТЭП в определенной степени технологически совместимы с поливинилхлоридом (ПВХ), поэтому он может применяться в качестве нелетучего и невымываемого пластификатора для ПВХ. Для этих целей применяются мягкие типы УТЭП.

Вторым видом из вышеназванных композиций УТЭП являются его смеси с полярными полимерами (примерно в равных соотношениях). Такие полимеры, как поливинилхлорид, акрилонитрил−бутадиенстирольный сополимер, поликарбонат хорошо совместимы с УТЭП. А смеси УТЭП с неполярными полимерами (полиэтиленом, полипропиленом), наоборот, легко расслаиваются. Соответственно, несовместимы УТЭП и с неполярными эластомерами (ЭПК, НК, СКИ, БСК). Тогда как с полярными каучуками, например с БНК, УТЭП хорошо смешиваются.

Третьим видом композиций являются смеси УТЭП и уретановых каучуков (УК), в которых УК является основным компонентом композиции, а также и наоборот, он является в качестве небольшой модифицирующей добавки для акрилонитрил−бутадиен−стирольных сополимеров (ABS). К последним принадлежат так называемые продукты Десмопан типа 200.

Наконец, УТЭП, как жесткие, так и мягкие, могут применяться в качестве добавок, улучшающих перерабатываемость композиций. Это относится, прежде всего, к наполненным материалам и к смесям из полиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров.

## 10.8 Термоэластопласты, получаемые методом динамической вулканизации

Термоэластопластами могут быть также смеси каучуков с термопластами.

ТЭП на основе смесей каучуков с термопластами получают в виде механических смесей или продуктов химических реакций между компонентами смеси, изготовленной методом динамической вулканизации. Метод заключается в сшивании каучука в процессе его смешения с термопластами.

Например, каучук, термопласт и другие компоненты перемешиваются в закрытом смесителе в течение 2−6 мин. (в зависимости от температуры в камере), после образования расплава термопласта добавляют 0,5−1,0 масс. ч. вулканизующего вещества (обычно органического пероксида) и продолжают смешение, затем через 2−3 мин. вводят 1 масс. ч. антиоксиданта и после достижения максимальной вязкости или крутящего момента (обычно через 1 мин.) проводят выгрузку при 180−200 $^0$С. После обработки горячей смеси на вальцах, ее гранулируют или листуют. При серной вулканизации или при использовании антиоксиданта, медленно взаимодействующего с органическим пероксидом, его можно вводить в начале смешения.

Композиции могут содержать наполнители, мягчители и другие традиционные ингредиенты резиновых смесей. При оптимальном соотношении компонентов материал имеет технологические и технические свойства, присущие термоэластопластам.

Конечный продукт – сшитые частицы каучука размером несколько мкм, равномерно распределенные в расплаве термопласта. Обычно между макромолекулами сшитого каучука и термопласта ковалентная связь отсутствует.

При недостаточном содержании каучука сохраняются свойства термопластов, а при его избытке исчезает текучесть материала при его переработке. Содержание каждой фазы должно быть не менее 25 %, но обычно содержание каучука составляет не менее 50 %.

В зависимости от типа каучука и термопласта материал может иметь повышенные температуру эксплуатации и стойкость к различным средам. В качестве термопластов обычно применяют полипропилен, полиэтилен, полистирол, полиамиды, полиакрилонитрил и др., а в качестве каучуков − ЭПК, БК, БНК, ХПК, ПИ, БСК, ХК, АК и др.

При выборе термопластов предпочтение отдают полимерам с высокой степенью кристалличности, а при выборе каучуков выбирают те, у которых поверхностная энергия близка к поверхностной энергии термопласта. Температура смешения зависит от типа термопласта.

Повышение маслобензостойкости материалов достигается за счет совмещения полиолефинов и полярного, чаще всего бутадиен-нитрильного каучука. К сожалению, подобным композициям характерна недостаточная устойчивость к окислительным средам в сочетании с низкой тепло- и морозостойкостью. Одновременное использование полиолефина, бутадиен-нитрильного и этиленпропиленового каучуков не позволяет достигнуть компромисса между морозостойкостью, устойчивостью к нефтепродуктам и окислительным средам. Удачным решением проблемы может быть совмещение полиолефина и продукта его модификации, содержащего в макромолекуле полярные функциональные группы. Примером такого ДТЭП может быть композиция на основе полиэтилена и хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ).

Композиции на основе ХСПЭ обладают высокими деформационно-прочностными и динамическими свойствами, высокой тепло- и морозостойкостью, устойчивы к действию нефтепродуктов, озона и атмосферы. Следовательно, можно предположить, что использование ХСПЭ в качестве эластомерной составляющей ДТЭП позволит получить материалы с комплексом свойств, присущих как композициям на основе нитрильных, так и этиленпропиленовых каучуков.

В работах 28,32 описано получение в условиях динамического смешения  композиционног материала с использованием ХСПЭ в качестве эластомерной составляющей. Установлено, что для получения композиции необходимо формирование микроструктуры, включающей фазы ПЭ, ХСПЭ и развитый межфазный слой. Предложены способы регулирования параметров сетки поперечных связей как за счет самоструктурирования, так и с использованием вулканизующей системы. Получены ДТЭП, обла-

дающие тепло- и морозостойкостью, устойчивые к действию нефтепродуктов и окислительных сред .

## Библиографический список


1. Корнев Е.А. Технология эластомерных материалов / Е.А. Корнев, А.М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Эксим, 2009. - 504с.
2. Термоэластопласты // под ред. В.В. Моисеева. − М.: Химия, 1985. − 184 с.
3. Ношей А., Мак−Грит Дж. Блоксополимеры. Пер. с англ. − М. Мир, 1980. − 480 с.
4. Глуковской В.С. и др. Термоэластопласты с полярными блоками. − М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. − 543 с.
5. Канаузова А.А. Термопластичные эластомеры на основе смесей полимеров// Большой справочник резинщика.Ч1-Ч2/ Под ред. С.В. Резниченко, Ю.П. Морозова.- М., «Технинформ МАИ», 2012.- Ч1.-744с., Ч2-648с.
6. Махлис Ф.А. Терминологический справочник по резине / Ф.А. Махлис, Д.Л. Федюкин. – М.: Химия. 1989. – 400 с.
7. Моисеев В.В. Синтетические каучуки России и материалы для производства : справочник / В.В. Моисеев, Ю.В. Перина; Воронежский филиал ГУПНИИСК им. Лебедева. – Воронеж: ОАО «Воронежсинтезкаучук», 1999. – 56с.
8. Шварц А.Г., Динзбург, Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. − М.: Химия, 1972. − 224 с.
9. Канаузова А.А. и др. Получение термопластичных резин методом динамической вулканизации и их свойства. − М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1985. − 64 с.
10. Тейлор, Д.А., Бэкер М.А. Термопластичный каучук кратон: история успешного нововведения // международная конф. по каучуку и резине. – М., 1984, т – 1, С. 5.
11. Аксенов В. И. , Золотарев В. Л. Итоги работы российских предприятий по производству синтетического каучука в 2015 году // XXI международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологиb», Москва, 2016г. : Научная программа / ФГУП "НИИ шинной промышленности" : тезисы докл. / ООО «НТЦ «НИИШП». – Москва, 2016
12. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.

13. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Казан. Гос. Технол. Ун-т.-Казань: КГТУ,2010. -506с.

14. Ашпина,0. ТЭП новыетенденции// TheChemicalJournal. 2011.- № 1,- с. 58-61.

15. Вольфсон, С. И. Динамически вулканизованные термоэластопласты: Получение, переработка, свойства/ С. И. Вольфсон.- М.: Наука.- 2004.- 173 с.

16. . Абду-Сабет С., Датта С. Термопластичные вулканизаты. В сб. Полимерные смеси, Т. 2/ Под ред. Д. Р. Пола и К. Б. Бакнелла: Пер. с англ./ Под ред. В. Н. Кулезнева.- СПб.: Издательство НОТ.- 2009,- с. 539-579

17. Разработка и исследование поведения динамических термоэ-ластопла-стов/ В.А. Лукасик и др.// Наука производству. - 2005.- №1- с. 9-12

18. 6. Гайдадин, А.Н. Формирование межфазного слоя в смесевых термоэластопластах на основе олефиновых полимеров/ А.Н. Гайдадин, Н.В. Анкудинова, В.А. Навроцкий//Пластические массы.- 2011,- №7.- с. 9-12

19. . Бойко В., Термоэластопласты: инновации и потенциал Электронный ресурс.- Режим доступа: www.polymers-money.cот/полимеры/ термоэластопласты, 2010.

20. Полимерные смеси: в 2 т.: Т. 2 / под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М.: Мир, 2009. -453 с.

21. Кулезнев В.Н. Эластомеры и пластики (от разделения к единству)/ В.Н. Кулезнев, Ю.Л. Морозов// Каучук и резина. 2007.- №6. - с. 29 – 32

22. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров (конспект лекций). - СПб.: Научные основы и технологии, 2013. -216с.

23. Сугоняко Д. В. Пластификация динамического термоэластопласта на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена: автореф. дис. к-та техн. наук/ Д. В. Сугоняко; ФГБОУ ВПО «КНИТУ».- Казань, 2011.- 18 с.

24. Сагдеева Э. Г. Получение динамических термоэластопластов на основе бутадиен-нитрильных каучуков и полиолефинов с использованием модифицированного технического углерода; автореф. дис. к-та техн. наук / Э. Г. Сагдеева; КГТУ.- Казань, 2003,- 16 с.

25. Карпов А. Г. Маслостойкий динамический термоэластопласт на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена; автореф. дис. к-та техн. наук / А. Г. Карпов; ГОУ ВПО «КГТУ».- Казань, 2008.- 19 с.

26. Сугоняко, Д.В. Реакционное смешение полипропилена и бутадиен-нитрильного эластомера / Д.В. Сугоняко, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин // Журнал прикладной химии 2010. - № 6. - С. 990-995.

27. Drobny J. G. Handbook of Thermoplastics Elastomers.- NY.: Plastics Design Library 408 p.

28. Сафронов С.А., Гайдадин А.Н., Навроцкий В.А., Серегин А.И. Разработка и исследование динамических термоэластопластов на основе хлорсульфированного полиэтилена и полиэтилена высокого давления//Изв.ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементо-органических мономеров и полимерных материалов». Вып. 9: межвуз. сб. науч. ст. /ВолгГТУ.- Волгоград, 2012. - № 5. - С. 159-165.

29. Abraham T. and McMahan C. Thermoplastic Elastomers: Fundamentals and Applications. The book. Rubber Compounding Chemistry and Applications/ edited by B. Rodgers.-New York Basel.-Marcel Dekker, Inc. - 2004. - pp. 170 – 246

30. Вольфсон С. И. Оценка свойств олефиновых динамических термоэла-стопластов на основе различных марок СКЭПТ/ С. И. Вольфсон и др.// Каучук и резина.- 2007.- № 5,- с. 9 10

31. Baghaei B. Interfacially compatibilized LDPE/POE blends reinforced with nanoclay: investigation of morphology, rheology and dynamic mechanical properties// Polymer Bulletin.-2009.-Vol. 62.- pp. 255 270

32. Сафронов С. А. Разработка динамических термоэластопластов на основе хлорсульфированного полиэтилена; автореф. дисс. к-та техн. наук/ ГОУ ВПО «ВолгГТУ». – Волгоград, 2012.-24с.

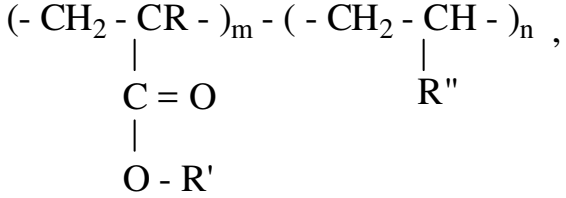
33. Обзор термоэластопластов. Электронный ресурс http://www.high-tech.ru/production/obzor_termoelastoplastov1/

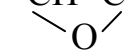
34. Термоэластопласты: новейшие разработки. Электронный ресурс: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=625

35. Ермоэластопласты. Электронный ресурс: http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4389.html

# 11 Акрилатные каучуки

Акрилатные каучуки (АК) представляют собой двойные или тройные сополимеры эфиров акриловой или метакриловой кислоты, чаще всего этилакрилата, с виниловыми мономерами, обеспечивающими способность каучука к вулканизации:



где R = H (акрилат) или $CH_3$ (метакрилат);
$C_4H_9$ (бутилакрилат); $C_2H_5{-}O{-}CH_3$ (метоксиэтилакрилат);
$C_2H_5{-}O{-}C_2H_5$ (этоксиэтилакрил);
R" = $-O-C_2H_4Cl$ (2−метилэтилвиниловый эфир);
$-O-C(=O)-CH_2-Cl$ (винилхлорацетат);

−CN (нитрил акриловой кислоты).

Соотношение акриловых эфиров и второго мономера обычно составляют от 85:15 до 95:5. АК не кристаллизуются. Они не содержат двойных связей в основной цепи за исключением сополимеров и поэтому характеризуются повышенной тепло−, кислото−, озоностойкостью. АК применяются главным образом для изготовления различных резиновых прокладочных деталей, работающих при температурах до 150−170 $^0$C, в маслах − до 200 $^0$C и в замкнутых системах до 250 $^0$C.

Акрилатные каучуки (АК) группа эластомеров, стойких к повышенной температуре и воздействию продуктов нефтепереработки. В соответствии со стандартом ASTM D2000/SA1: J200 они имеют аббревиатуру АСМ. Резины на их основе сохраняют работоспособность в области температур от минус 40 до 175 °С (а вулканизаты определенной марки и до плюс 190 °С). Использование полиакрилатных каучуков экономически более целесообразно, чем гидрированных нитрильных или фторкаучуков.

Недостатком акрилатных каучуков является медленная вулканизация, малая эластичность, невысокая морозостойкость.

Торговые названия отечественных каучуков: БАК − сополимер бутилакрилата и НАК − нитрила акриловой кислоты; ЭАК − сополимер этилакрилата и НАК; БАКХ − сополимер бутилакрилата, НАК и 2−

хлорэтилметакрилата; ЭАКХ − сополимер этилакрилата, НАК и 2−хлорэтилметакрилата.

Каучук БАК−12 содержит 12 % НАК; БАКХ−7 содержит 5−7 % 2−хлорэтилметакрилата.

Торговые названия зарубежных каучуков: хайкар, цианакрил, тиакрил (США), элаприм (Италия), крайнак (Канада), нокстайт (Япония).

Разновидностью АК являются этиленакрилатные каучуки.

Химически активными являются двойные связи, однако мономеры для синтеза таких каучуков могут содержать и реакционноспособные атомы галогенов, эпоксидные и карбоксильные группы, либо их комбинации. Использование этилакрилата способствует получению каучука с хорошей тепло- и маслостойкостью, но с недостаточной устойчивостью к воздействию низких температур (лишь до минус 15 °С). Бутилакрилат повышает устойчивость к низким температурам (до минус 40 °С), но снижает стойкость к воздействию нефтепродукта. Наилучший баланс между маслобензостойкостыо и устойчивостью к воздействию низких температур обеспечивает комбинирование метоксиэтилакрилата с этилакрилатом и бутилакрилатом [6].

- до минус 28 °С. 3 и 4 - до минус 40 °С). Новая серия НТ-АСМ (НТ
- high temperature) включает в себя каучуки с повышенной тепло-стойкостью [7. 8|. Кроме того, к маркировке каучуков с улучшенной псрерабат ывасмостыо добавляют буквы ЕР (easy processing).
- Продукция Tohpe Corporation (торговая марка ТОА Асгоп) серии 800 содержит хлор, серий 600 и 700 - эпоксидные группы, а серии 500 - хлор и карбоксильные группы.
- Корпорация JSR использует первую цифру как характеристику низкотемпературных свойств (расшифровка - как показано выше), и вторую - как показатель концевых групп - 1 - хлор. 2 - эпоксидные.

АК не требуют пластикации и сравнительно легко обрабатываются на технологическом оборудовании заводов резиновой промышленности. Вместе с тем, при изготовлении смесей из акриловых каучуков следует учитывать присущие им особенности. Температуру смешения, каландрования следует поддерживать в узких пределах во избежание прилипания смесей к оборудованию.

В смеси из АК не рекомендуется вводить кислые наполнители и пластификаторы, способные взаймодействовать с основными вулканизующими агентами. Предпочтительно использовать нейтральные наполнители. Наилучшие результаты получаются при использовании печного технического углерода, а в качестве светлых наполнителей осажденный мел, коллоидную кремнекислоту с pH 6,5 и выше.

Для определения механических свойств вулканизатов принят следующий состав резиновой смеси (масс. ч.):

| | |
|---|---|
| Каучук | 100 |
| Сера | 0,5 |
| Стеарин технический | 1,0 |
| Полиамины | 2,0 |
| Технический углерод П−324 | 50,0 |

Ниже приведен режим приготовления смеси на вальцах (в мин.):

| | |
|---|---|
| Каучук | 0 |
| Стеариновая кислота | 2 |
| Технический углерод П−324 | 3 |
| Полиамины | 12 |
| Сера | 15 |

Общее время смешения 20 мин.

Условная прочность вулканизатов АК равна 10−15 МПа, относительное удлинение 250−350 %, температурный предел хрупкости от −21 до 180 $^0$С. По стойкости к набуханию в алифатических углеводородах АК превосходят бутадиеннитрильные каучуки.

Следует отметить, что увеличение длины аллильного радикала способствует получению полимера с большей влагостойкостью (этилкрилат обладает наибольшей склонностью к гидролизу). Еще большая вариация свойств достигается при изменении второго (сшивающего) мономера, так как в этом случае изменяется и тип вулканизационной сетки. Но даже при одинаковом типе вулканизационной сетки остающиеся свободными функциональные группы сшивающего компонента обуславливают различное поведение полимеров при тепловом старении в маслах. Примером может служить поведение аминных вулканизатов акрилата ЕА−5 (сополимера − 95 масс. ч. этилакрилата и 5 масс. ч. акрилонитрила) и хайкар 4021 (сополимера 95 масс. ч. этилакрилата и 5 масс. ч. хлорэтилвинилового эфира). Соотношение свойств аминных вулканизатов хайкара и акрилона представлено в таблице 11.1.

Состав смесей, масс. ч.:

| | № 1 | № 2 |
|---|---|---|
| Хайкар 4021 | 100 | – |
| Акрилон ЕА−5 | – | 100 |
| Тех. углерод N330 | 50 | 40 |
| Стеариновая кислота | 1,0 | 1,2 |
| Триэтилентетрамин | 1,5 | – |
| Сера | 0,5 | 1,0 |
| Тиурам Д | 1,5 | 0,5 |

Таблица 11.1 – Свойства вулканизатов хайкар 4021 и акрилон ЕА−5

| Показатели | Вулканизаты смесей | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | № 1 | | | № 2 | | |
| | Набухание в диэтилгексилсебацинате При 175 $^0$С в течение, час. | | | | | |
| | 72 | 150 | 300 | 72 | 150 | 300 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 45 | 45 | 38 | 91 | 58 | 39 |
| Относительное удлинение при разрыве | 670 | 80 | 100 | 180 | 100 | 80 |
| Твердость по Шору А | 57 | 51 | 46 | 60 | 70 | 81 |
| Степень набухания, % | 40 | 43 | 51 | 33 | 32 | 28 |

В зависимости от типа каучука температура эксплуатации резин от − 10 до −40 $^0$С, максимальная от 150 (длительная) до 200 $^0$С (кратковременная). Резины из АК на основе этилакрилата (например, хайкар 4021, 4041 и 4051, цианакрил, R, элаприм 153) имеют Тс и Тхр от −19 до −43 $^0$С. Резины из БАК, БАКХ и ЭАКХ имеют Тс от − 32 до − 35 $^0$С, Тхр от −20 до −25 $^0$С. Типичными морозостойкими АК являются − хайкар 4042, 4043, 4054 цианакрил L и С, элаприм 152, крайнак 882. При использовании наиболее морозостойких каучуков снижаются прочностные характеристики и маслостойкость резин. Оптимальное сочетание морозо− и маслостойкости обеспечивают каучуки на основе алкоксиакрилатов. Резины на основе каучуков типа БАК, ЭАК, БАКХ и ЭАКХ длительно работоспособны до 150 $^0$С, резины из каучуков типа хайкар 4041 и 4043 − до 180 $^0$С.

В отличие от других каучуков резины из АК стойки к горячим серосодержащим маслам, в том числе гипоидным.

Они подвержены гидролизу в перегретой и кипящей воде, водяном паре.

Не рекомендуется применять АК для изготовлений изделий, работающих в контакте с кислотами, щелочами, спиртами, кетонами.

## 11.1 Вулканизация АК

Основными вулканизующими агентами АК являются триэтилентетрамин (ТЭТА), тетраэтиленпентамин (ТЭПА), триэтилентриметилентриамин, гексаметилендиамин (ГМДА), гехаметилендиаминокарбамат (ГМДАК), а также фенол-формальдегидные смолы, пероксиды, окислы и гидраты окислов металлов. Наиболее широко применяют ТЭТА и триметиновое основание в сочетании с серой. При их использовании получают резины, которые после дополнительной термообработки имеют минимальные остаточные деформации после сжатия при высоких температурах.

ТЭТА присоединяется по нитрильным группам, а сера является ингибитором окислительных процессов.

При использовании фенол−формальдегидных смол и ГМДАК получают смеси, которые хорошо обрабатываются, могут длительное время храниться перед вулканизацией.

Предложено использовать в качестве вулканизующего агента для БАК−12 алкилфенольную смолу − амид трифосфорной кислоты (Б−25). Применение Б−25 позволяет увеличить теплостойкость вулканизатов, динамическую выносливость, а также приводит к улучшению технологических свойств резиновых смесей.

## 11.2 Наполнители и пластификаторы для АК

*Наполнители.* Ненаполненные АК, представляющие собой сополимеры двух и более полимеров, в отличие от чистых полиакриловых эфиров, имеют низкие прочностные свойства. Для получения вулканизатов с достаточно высокими физико−механическими показателями требуется применение наполнителей.

Наилучшим наполнителем для АК является печной технический углерод.

Правильный выбор наполнителей имеет целью поддержание определенного значения pH смеси. Самыми эффективными являются технические углероды типа SAF, FEF, HAF и SRF.

Высокоструктурные технические углероды, такие как SRF дают смеси с самой высокой прочностью и, соответственно, с большей вязкостью по Муни, вследствие чего для их прессования и литья под давлением требуется повышенное давление. В то же время смеси с этим техническим углеродом отличаются большой скоростью шприцевания, лучшей каландруемостью.

Дозировка наполнителей варьируется в зависимости от исходной вязкости каучука и от требуемой твердости вулканизатов.

Для АК с меньшей вязкостью по Муни допускается наполнение до 100 масс. ч., для каучуков с большей вязкостью рекомендуемое наполнение составляет 50−60 масс. ч. В таблице 11.2 приведены состав и свойства вулканизатов с различными типами технического углерода.

Таблица 11.2 – Влияние типа наполнителя на свойства вулканизатов на основе акрилатного каучука хайкар 4021*

| Показатели | Тип тех.углерода | | | |
|---|---|---|---|---|
| | FEF | SRF | HAF | Гидратированный кремний |
| До старения | | | | |
| Условная прочность при растяжении,% | 13,6 | 12,3 | 13,3 | 12,6 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 230 | 240 | 290 | 450 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Твердость по Шору | 75 | 70 | 75 | 80 |
| Остаточная деформация сжатия (70 час. при 150 $^0$C), % | 31 | 31 | 35 | 50 |
| Изменение свойств после старения на воздухе в течение 7 суток при 175 $^0$C | | | | |
| Условной прочности при растяжении, % | −54 | −46 | −64 | −40 |
| Относительного удлинения при разрыве, % | −39 | −46 | −24 | −51 |
| Твердости по Шору, % | +6 | +5 | +7 | +1 |
| Изменение свойств после старения в масле ASTM в течение 70 час. при 100 $^0$C | | | | |
| Условной прочности при растяжении, % | −18 | −17 | −16 | −8 |
| Относительного удлинения при разрыве, % | −43 | −54 | −41 | −58 |
| Твердости по Шору, % | −1 | 0 | +1 | −4 |
| Массы, % | +8 | +8 | +8 | +8 |

* Состав смеси, масс. ч.: хайкар 4021 − 100,0; стеариновая кислота − 1,0; тиазол 2МБТС − 2,0; триэтилентетрамин − 1,5; наполнитель − 50,0.

Вулканизация в течение 30 мин. при 150 $^0$C; термостатирование − 24 часа при 150 $^0$C.

*Пластификаторы.* До недавнего времени применение пластификаторов было единственной возможностью для улучшения низкотемпературных свойств вулканизатов. Без пластификаторов вулканизаты из бутилакрилатного каучука имеют температуру хрупкости − 12 $^0$C, а из бутилакрилатного каучука с пластификатором − 25 $^0$C. При использовании пластификаторов могут быть получены вулканизаты с температурой хрупкости до − 40 $^0$C.

Выбор пластификаторов является трудной проблемой по двум причинам:

1) большинство акрилатных каучуков требует термостатирования;
2) большинство изделий из АК эксплуатируются при высоких температурах.

Поэтому пластификаторы должны быть возможно менее летучи. Наиболее часто применяют следующие пластификаторы: ТР−95 − полиэфир с высокой молекулярной массой; варафлекс − бутоксиэтоксидиэфир с высокой молекулярной массой; полиоксиметилированный нонилфенол (СО730).

*Применение.* Резины на основе акрилатных каучуков можно использовать в контакте с различными автомобильными маслами. После длительного пребывания в этих маслах при 150 $^0$C вулканизаты сохраняют свою работоспособность и эластичность, тогда как резины из бутадиен-нитрильного каучука становятся хрупкими после первых суток.

АК используют в основном в автомобильной промышленности. Из резиновых смесей на основе акрилатных каучуков изготавливают различные прокладки, уплотнительные кольца, трубки и др.

**Библиографический список**


1. Синтетический каучук / Под ред. И.В. Гармонова. – Л. : Химия, 1976. – 752 с.
2. Кирпичников П. А. Химия и технология синтетическогоо каучука / П.А.Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.П. Аверко-Антонович. – 3-е изд. – Л.: Химия, 423 с.
3. Махлис Ф.А. Терминологический справочник по резине / Ф.А. Махлис, Д.Л. Федюкин. – М.: Химия. 1989. – 400 с.
4. Говорова О.А., Галил−Оглы, Ф.А., Закирова, М.А. Акрилатные каучуки. − М.:ЦНИИТЭнефтехим, 1972. − 85 с.
5. Говорова О.А., Сирота Р.М. Альтернантные этилен−акрилатные каучуки − перспективный класс тепломаслостойких полимеров. − М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. − 51 с.
6. Корнев Е.А. Технология эластомерных материалов / Е.А. Корнев, А.М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Эксим, 2009. - 504 с.
7. Большой справочник резинщика. Ч1. Каучуки и ингредиенты/Под ред. С. В. Резниченко, Б 79 Ю. Л. Морозова.- М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012.-744с.; ил.
8. Каблов В.Ф. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности : учеб. пособ.(гриф). Доп. УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии / В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, М.А. Кракшин; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 321 с.
9. Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Демидов Д.В., Соловьева Ю.В. Каучуки для изготовления резино-технических изделий с повышенным ресурсом работоспособности. Учебное пособие.–Волгоград, ИУНЛ ВолгГТУ 2013.-72с.
10. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности. Казан. Гос. Технол. Ун-т.-Казань: КГТУ,2010. -506с.
11. Технология резины: Рецептуростроение и испытания/Под ред. Дика Дж. С. – Спб: Научные основы и технологии, 2010.-620с.
12. White,J.R. Rubber Tethnologist's: Handbook / J. R White. S. K. De. United Kingdom: Smithers Rapra Technology, 2001.- Vol.1.- 600 p.
13. Handbook of Specialty Elasiomers/ Edited by Robert C. Klingender. - USA: CRC Press. 2008. - 558 p
14. HyTemp Polyaerylate (ACM) Elastomers [Electronic resource] / Zeon Chemi¬cals L.P - 2013 Mode of access: http://www. zeonchemicals.com/HyTempACM.
15. 8.HyTemp at polyaerylat elastomers [Electronic resource] / Zeon Chemicals L.P. 2013. Mode of access http://www.hytempaem.com/
16. HyTemp Technical Manual / Zeon Chemicals L.P. - U.S.A.: Zeon Chemicals L.P., 2009. 75 p.

17. Kelley.J.R. The Introduction of Fuel Resistant Polyacrylate / Joshua R. Kelley, Paul E. Manley, David D. Tao. U.S.A.; Zeon Chemicals L.P. Louisville, 2008. - 25 p.

18. Акрилатные каучуки http://e-plastic.ru/slovar/ Акрилатные+каучуки/

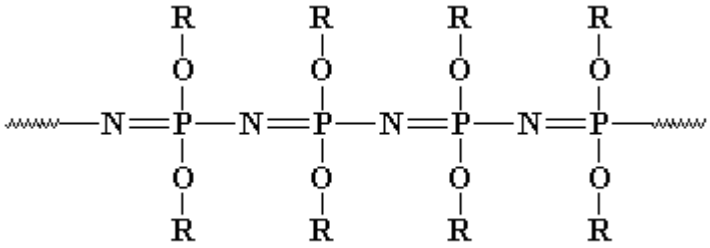
# 12. Полифосфазеновые каучуки и фторсодержащие нитрозоэластомеры

## 12.1 Полифосфазеновые каучуки

Весьма необычными являются полифосфазеновые эластомеры. Полифосфазены – первый тип полунеорганических эластомеров, открытый после полисилоксанов. Их отличительной особенностью является наличие в основной цепи атомов фосфора, соединенных с атомами азота. Путем изменения заместителей при фосфоре можно варьировать свойства полимеров. Технология их получения стала промышленной спустя 40 лет после проведения ряда лабораторных исследований, в ходе которых было получено около 700 различных полимеров этого типа.

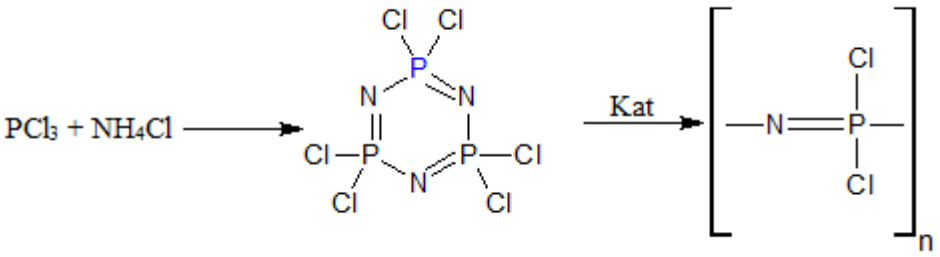
Полифосфазеновые эластомеры – полимеры узкоспециального назначения и применяются для изготовления ответственных деталей в военном, аэрокосмическом, нефте-, газодобывающем машиностроении, медицине, энергетической промышленности [1, 2].

Как и полисилоксаны, полифосфазены состоят из чередующихся атомов. В данном случае в основной цепочке чередуются атомы фосфора и азота:

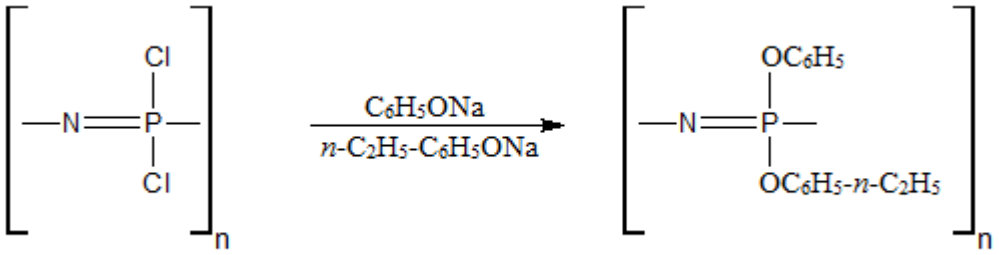


Такая основная цепочка очень гибкая, как и основная цепочка полисилоксанов, поэтому полифосфазены являются хорошими эластомерами. Они также являются очень хорошими электрическими изоляторами.

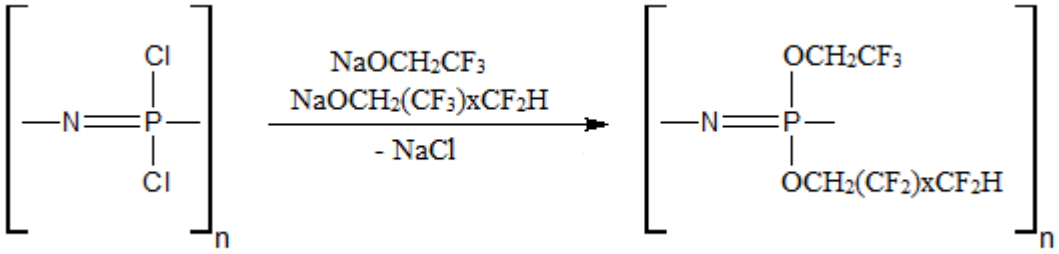
Процесс получения полифосфазенов двухстадийный. Первая стадия – получение и дальнейшая полимеризация тримера гексахлорциклотрифосфазена в массе с образованием полидихлорфосфазена по следующей схеме:




При осуществлении второй стадии возможно получение эластомеров нескольких типов, наибольшее распространение получили следующие:




PZ-эластомер




FZ-эластомер, PNF, APN

Более подробно особенности синтеза полифосфазенов и их производных рассмотрены в [А3]

Резины на основе полифосфазенов сохраняют работоспособность в области температур от минус 70 °С до 200 °С, устойчивы к термическому окислению, действию растворителей, а по морозостойкости превосходят промышленные нитрильные, фтор- и фторсилоксановые каучуки. Вулканизаты этих эластомеров характеризуются высокой устойчивостью к абразивному износу, высоким модулем при низком значении ОДС, стойкостью к углеводородам, негорючестью, физиологической инертностью [1].

Общемировое производство полифосфазенов незначительно – по официальной статистике составляет всего лишь 100 тонн в год. Основным производителем является компания Materials Science Technology (ранее - American Cyanamid (с 1960 г.), Horizons Research.Firestone (с 1970 г.), Bridgestone Firestone (1980 гг.), Ethyl Corporation (с 1990 г.)).

Промышленные методы получения полифторфосфазенов были запатентованы Firestone Tireand Rubber Company (торговые марки FZ, PNF, APN) в конце 70 годов прошлого века. Ethyl Corporation, активнопроводившая исследования в этой же области, получила эксклюзивное право на технологию полифосфазенов Firestone, подтвержденное патентом в 1983 году. До настоящего времени активно развиваются направления по исследованиям и производству PZ и FZ-эластомеров. Торговое наименование продуктов на рынке - EYPEL.

В зависимости от типа заместителя при атоме фосфора возможно получение полимеров, как термопластичной природы, так и аморфных эластомеров с различными а, следовательно, с направленно варьируемыми

криохарактеристиками (таблица 12.1) [4, 5].

Таблица 12.1 – Свойства полифосфазеновых полимеров

| Структура полимера | Температура стеклования, °С | Температура плавления, °С | Физическая форма полимера при 25 °С |
|---|---|---|---|
| $[NP(OCH_2CF_3)_2]_n$ | −66 | 245 | Эластичный термопласт |
| $[NP(OC_6H_5)_2]_n$ | −5 | >350 | Эластичный термопласт |
| $[NP(OC_6H_4\text{-}n\text{-}C_6H_5)_2]_n$ | 43 | >350 | Жесткий термопласт |
| $[NP(OC_6H_4\text{-}n\text{-}C_6H_5)(OCH_2(CF_2)_xCF_2H)]_n$ | −63 | − | Аморфный эластомер |
| $[NP(OC_6H_5)(OC_6H_4\text{-}n\text{-}C_2H_5)]_n$ | −18 | − | Аморфный эластомер |
| $[NP(OCH_3)_2]_n$ | −76 | − | Аморфный эластомер |
| $[NP(OC_3H_7)_2]_n$ | −100 | − | Аморфный эластомер |
| $[NP(OC_4H_9)_2]_n$ | −105 | − | Аморфный эластомер |

В связи с тем, что изделия на основе полифторфосфазенов могут быть использованы при изготовлении элементов средств доставки оружия массового поражения, информация относительно практического рецептуростроения весьма ограничена. В частности, приводится обобщенная рецептура для пероксидных вулканизатов [3] (таблица 12.2), а также сведения о возможности осуществления серной вулканизации [2] (таблица 12.4).

Таблица 12.2 – Стандартный рецепт резиновой смеси на основе полифосфазена

| Ингредиенты | Дозировка, масс.ч. на 100 масс.ч. каучука |
|---|---|
| PNF-200 | 100 |
| Наполнитель ($SiO_2$) | 30-60 |
| Оксид магния | 2-10 |
| Пероксид | 0,4-2 |
| Модификаторы | варьируется |
| Стабилизаторы | 2 |

В литературе не приводится сведений о наличии специфических особенностей при изготовлении смесей, каландровании и экструзии сырых резин, но акцентируется внимание на необходимости (в случае перекисной вулканизации) тщательной очистки смесительного оборудования от серосодержащих компонентов. Начальная температура валков при смешении рекомендуется в интервале 32-60 °С, наилучшая – около 50 °С.

Для пероксидной вулканизации предпочтительно использование α,α'-бис(третбутилпероксил)диизопропилбензола (Vu1-Cup 40 KE или его эквивалент), что позволяет достичь наилучшего баланса между скоростью вулканизации и комплексом эксплуатационных характеристик получаемых

резин.

При необходимости использования более низких температур вулканизации (163−171 °С) применяют дикумилпероксид. В сочетании н-бутил-4,4-бис(трибутилперокси)валериата (Lupcrco 230-XL или аналога) с триаллилизоцианураторм вулканизация осуществима при температуре около
150 °С. Практика показала, что для получения пероксидных вулканизатов высокого качества обязательно термостатирование готовых изделий при температуре 170−180 °С в течение нескольких часов.

Уровень основных эксплуатационных показателей резин, вулканизованных пероксидами, представлен в таблице 12.3, вулканизованных серой – в таблице 12.4 [6].

Таблица 12.3 – Эксплуатационные свойства FZ-эластомеров пероксидной вулканизации

| Показатели | Численные значения |
|---|---|
| Плотность, г/см$^3$ | 1,75-1,85 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 6,9-13,8 |
| Условное напряжение при 100 % удлинении, МПа | 2,8-13,8 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 75-250 |
| ОДС (150 $^o$С х 70 час), % | 15-55 |
| Твердость по Шор А, у.е. | 35-90 |
| Температура стеклования, $^o$С | −68 |
| Температурный интервал работоспособности, $^o$С | −70 до +200 |
| Сопротивление раздиру, кН/м | до 44 |
| Адгезия к металлам и волокнам | отличная |
| Демпфирующие свойства | отличные |
| Устойчивость к изгибающим динамическим нагрузкам | отличная |
| Атмосферостойкость | отличная |
| Устойчивость к воздействию пламени | отличная |
| Устойчивость к различным жидкостям | отличная |

Необходимо особо отметить сочетание высокой морозостойкости с масло- и бензостойкостью, так как для большинства масло-, бензостойких каучуков эти свойства обычно находятся в противоречии.

Таблица 12.4 – Зависимость свойств FZ-эластомеров серной вулканизации от состава эластомерной композиции

| Ингредиенты и свойства вулканизатов | Тип FZ-эластомера и численные значения показателей | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 105-1A | 105-1B | 107-1A | 107-1B |
| Полимер К17621 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Salinox 101 (аппретированный силаном диоксид кремния) | 30 | 30 | - | - |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Технический углерод | - | - | 30 | 30 |
| Оксид цинка | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Стеариновая кислота | 2 | 1 | 2 | 1 |
| Сера | 0,3 | 0,8 | 0,3 | 0,8 |
| Sulfasan R (4,4-димиодиморфолин) | 1 | - | 1 | - |
| Butyl Zimate (дибутилдитиокарбамат цинка) | 2 | - | 2 | 2 |
| Methyl Zimate (диметилдитиокарбамат цинка) | 2 | - | 2 | - |
| Tetrone A | - | 0,3 | - | 0,3 |
| Captax (каптакс) | - | 0,5 | - | 0,5 |
| Methyl Tuads (метилтиурамдисульфид) | - | 0,3 | - | 0,3 |
| 80% Tollurac (диэтилдитиокарбамат) | - | 0,3 | | 0,3 |
| Режим вулканизациия под давлением, мин/$^{o}$C | 60/149 | 60/149 | 60/149 | 60/149 |
| Физико-механические свойства | | | | |
| Условное напряжение при 100 % удлинении, МПа | 1,38 | 1,08 | 1,55 | 2,24 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 10,9 | 11,6 | 6,40 | 6,69 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 300 | 475 | 360 | 290 |
| Твердость, усл.ед.Шор.А | 59 | 57 | 60 | 64 |
| Плотность, г/см$^3$ | 1,72 | 1,72 | 1,69 | 1,72 |
| Изменение объема после экспозиции в смеси изооктан/толуол 70/30 (48 час), % | 25,6 | 26,3 | 19,9 | 17,2 |

Изменения физико-механических характеристик в зависимости от температуры для резины на основе полифосфазена PNF 701 представлены в таблице 12.5 [7]. Как видно из таблицы, даже при температуре −54 °C (арктические условия), вулканизаты полифосфазеновых каучуков сохраняют достаточно высокий уровень упруго-прочностных свойств, что обусловлено большей длиной связи P−N (1,59 Å) по сравнению с C−C (1,54 Å) [8]. Вместе с тем, эластомеры на основе фторсодержащих полифосфазенов превосходят известные маслобензостойкие материалы по стойкости к алифатическим/ароматическим углеводородам и их комбинациям. В качестве примера в таблице 12.6 приведены сравнительные данные по стойкости к набуханию в толуоле.

Таблица 12.5 – Зависимость упруго-прочностных свойств вулканизатов от температуры

| Температура,$^{o}$C | Условная прочность при растяжении, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % |
|---|---|---|
| – 54 | 19,8 | 39 |
| 23 | 8,9 | 135 |
| 93 | 6,1 | 132 |
| 175 | 4,6 | 112 |

Помимо превосходной устойчивости к воздействию углеводородов,

материалы характеризуются хорошей стойкостью к термическому старению (таблица 12.7) и показателями остаточной деформации сжатия (таблица 12.8).

Таблица 12.6 – Равновесная степень набухания эластомерных материалов в толуоле при 25 °С

| Тип эластомера | Равновесная степень объемного набухания, % |
|---|---|
| Полифторалкоксифосфазен FZ | 14,9 |
| Фторсилоксановые | 19,5 |
| Фторкаучук | 25,5 |
| Силоксановые эластомеры | 142,2 |
| Полиэпихлоргидриновые | 150,8 |
| Этиленакрилатные | 246,3 |
| Полиакрилатные | 432,0 |

Таблица 12.7 – Изменение физико-механических свойств при термическом старении

| Время старения | Условная прочность при растяжении, МПа /относительное удлинение при разрыве, % | | |
|---|---|---|---|
| | 150 °С | 175 °С | 200 °С |
| 0 | 10,4/107 | 10,4/107 | 10,4/107 |
| 70 | 10,9/111 | 10,8/119 | 6,9/92 |
| 166 | 11,5/114 | 10,0/112 | 3,5/87 |
| 400 | 11,1/113 | 8,6/96 | 1,6/73 |
| 1000 | 10,3/103 | 6,7/85 | - |

Таблица 12.8 – Изменение ОДС для эластомеров

| Условия испытания | FZ 701 | FZ 752 |
|---|---|---|
| 22 часа, 149 °С | 20 | 18 |
| 70 часов, 149 °С | 28 | 28 |
| 166 часов, 140 °С | 42 | 38 |

Благодаря специфическому строению основной цепи полифторфосфазены обладают стойкостью к различным растворителям (таблица 12.9).

На основании данных таблицы 12.9, при выборе полимера для практического применения следует иметь в виду, что наибольшие изменения происходят после контакта с полярными растворителями кетонной (ацетон) и сложноэфирной (этилацетат) природы, а также с тетрагидрофураном.

По результатам ТГА температура начала активной потери массы полифторфосфазенов лежит близ 400 °С. Сведения об озоностойкости. электрических свойствах, газопроницаемости, кислородном индексе и

др. более детально приводятся в [7].

Таблица 12.9 – Влияние температуры и природы растворителя на свойства полифторфосфазенов*

| Растворитель | Температура, °С | Изменение объема, % | Микротвердость (IRHD) | Изменение условной прочности при растяжении, % | Изменение относительного удлинения при разрыве, % |
|---|---|---|---|---|---|
| Ацетон | 23 | 166 | -14 | -76 | -36 |
| Бензол | 23 | 14 | -11 | -26 | 0 |
| | 82 | 15 | -12 | -37 | -9 |
| Хлорбензол | 23 | 10 | -10 | -37 | 9 |
| | 132 | 18 | -16 | -17 | 0 |
| Этилацетат | 23 | 167 | -11 | -79 | -43 |
| Этиленгликоль | 23 | 2 | 0 | -14 | -14 |
| Метиленхлорид | 23 | 18 | -12 | -40 | -14 |
| | 38 | 15 | -7 | -40 | -21 |
| Тетрахлорэтилен | 23 | 10 | -12 | -24 | 9 |
| | 121 | 15 | -11 | -18 | -9 |
| Тетрагидрофуран | 23 | 153 | -12 | -69 | -36 |
| Толуол | 23 | 13 | -10 | -29 | -14 |
| | 110 | 19 | -10 | -31 | -14 |
| Трихлорэтилен | 23 | 11 | -8 | -35 | -21 |
| | 88 | 16 | -8 | -26 | -14 |
| Ксилол | 23 | 13 | -14 | -19 | 9 |

* Время экспозиции в растворителях 166 часов

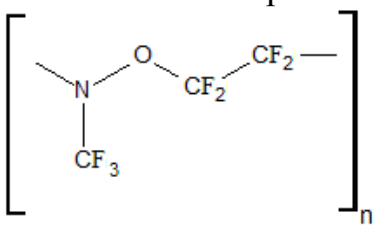
Таким образом, уникальное сочетание свойств, в ряде случаев присущих только полифторфосфазеновым эластомерам (невзирая на их высокую стоимость), предопределило эксклюзивность областей их применения: в авиакосмической промышленности (уплотнения топливных и гидравлических систем, демпферы двигателей, диафрагмы выхлопных систем и др.); в военной промышленности (шланги подачи топлива и емкости для использования в арктических условиях, уплотнения диафрагм воздуховодов, в том числе в модели танка армии США M-1 Abrams, а также в системах многоцелевого истребителя F-16 FightingFalcon) [9]; нефтегазодобыче (фонтанная и защитная трубопроводная арматура, запорная арматура для использования на морских шельфах, демпферы опор трубопроводов и противовыбросовые превенторы); криогенной

технике; в качестве связующих для ракетного топлива.

Полифторфосфазеновые эластомеры [10-13] применяются в стоматологии в качестве амортизирующих подкладок при протезировании вместо силиконовых эластомеров [14]. Недостаток последних – слабые амортизирующие свойства, нагрузка не дробится, а отражается на зубы-антагонисты. Наилучшими материалами в этом плане являются полифосфазеновые эластомеры. Они долго не теряют эластичности, являются хорошими амортизаторами. Их также используют в стыковочных блоках космических станций. Кроме того, они надежно соединяются с жестким базисом и не вбирают в себя жидкостей и запахов.

### 12.2 **Фторсодержащие нитрозоэластомеры**

Нитрозополимеры – сополимеры трифторнитрозометана и тетрафторэтилена получают сополимеризацией $CF_3NO$ и $C_2F_4$ в эквимольных соотношениях. Полимер имеет линейную структуру [15]:




Температура стеклования минус 51 °С, молекулярная масса свыше 1 млн. Нитрозополимеры не растворимы в ацетоне, метилэтилкетоне, тетрагидрофуране и других растворителях, за исключением фторсодержащих, степень набухания в смеси изооктана с толуолом (70:30; 24 часа) 3%.

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

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

В таблице 12.10 представлен рецепт стандартной резиновой смеси, используемой для определения механических свойств вулканизатов на основе фторсодержащих нитрозополимеров.

Смесь вулканизуют в течение 60 мин при 250°С с последующим термостатированием в течение 18 ч при 212 °С.

Механические свойства вулканизатов в зависимости от молекулярной массы полимеров приведены в таблице 12.11.

Таблица 12.10 – Рецепт стандартной резиновой смеси на основе нитрозополимеров

| Ингредиенты | Дозировка, масс.ч. на 100 масс.ч. каучука |
|---|---|
| Нитрозополимер | 100,00 |
| Триэтилентетрамин | 1,25 |
| Гексаметилендиаминокарбамат | 2,50 |
| Коллоидная кремнекислота | 15,00 |

Таблица 12.11 – Механические свойства вулканизатов на основе нитрозополимеров

| Показатель | Молекулярная масса нитрозополимера | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 4000 | 6000 | 81000 | 114000 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 2,2 | 3,4 | 5,0 | 7,9 |
| Относиельное удлинение при разрыве, % | 540 | 520 | 600 | 420 |
| Твердость по ТМ-2, у.е | 65 | 55 | 55 | 66 |

Нитрозополимер отличается очень высокой химической стойкостью, превышающей стойкость фторкаучуков.

В таблице 12.12 приведены сравнительные данные по набуханию вулканизатов нитрозо- и фторкаучуков в различных растворителях.

Таблица 12.12 – Влияние природы растворителя на степень набухания вулканизатов нитрозо- и фторкаучуков при 25 °С

| Растворитель | Степень набухания, % | |
|---|---|---|
| | нитрозополимер | СКФ-26 |
| Азотная кислота (дымящая) | 28 | 26-60 |
| Ацетон | 2 | 70-280 |
| Бензиловый спирт | 1 | 1 |
| Бензальдегид | 1 | 7 |
| Метилэтилкетон | 2 | 200-260 |
| Смесь изооктана с толуолом | 2 | 3 |
| Уксусный альдегид | 3 | 40-60 |
| Формальдегид | 3 | 3 |
| Четыреххлористый углерод | 5 | 2 |
| Этиловый эфир | 9 | 46 |

## Библиографический список


1. Rubber Compounding (Chemistry and Applications) / Editer by Br. Rodgers. – NY, 2004. – 645 h.
2. Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Демидов Д.В., Соловьева Ю.В. Каучуки для изготовления резино-технических изделий с повышенным ресурсом работоспособности. Учебное пособие.–Волгоград, ИУНЛ ВолгГТУ 2013.-72с.
3. Majoral, J.-P. New Aspects in Phosphours Chemistry-V (Topics in Current Chemustry).-Publisher,2005,Vol.250.-275 p.
4. Honarkar, H. Applications of Inorganic Polymeric Materials. III: Polyphos- phazenes / H. Honarkar. A. Rahimi // Chemical Monthly.- 2007, Vol. 138. - № 10. - P.923-933.
5. Handbook of Speciality Elastomers . Edited by Robert C. Klingender. – USA: CRC Press, 2008.- 558 p.
6. Laible. R. C. Compounding of phosphazenes for military applications / Roy C. Laible, Angus Wilson // Technical report. - Massachusetts. - 1986. - 36 p.
7. PNF™ Technical data product manual. - Materials Science Technology. Inc. 2009.-62 p.
8. Chandrasekhar. V. Inorganic AndOrganornetallic Polymers / V. Chandrasekhar. - Publisher: Springer Verlag. - 2005. 338 p.
9. Phosphazenc Elastomer Use in Defence and Aerospace/ Billy W. Goodwin and Raymond E. Stilcsl [Electronic resource] / Matcrialsscience-technology Co. - 2013. –Mode of access: http://materialssciencetechnology.com/papers/GoodwinlOFebAero.pdf.
10. Полифосфазены. http://pslc.ws/russian/inorg.htm
11. Vulcanized polyphosphazene elastomers https://books.google.ru/books?id=ZFwp_jBu0QsC&pg=PA591&lpg=PA591&dq=vulcanized+...+polyphosphazene+elastomers
12. D. P. Tate .Polyphosphazeneelastomers.Journal of Polymer Science: Polymer Symposia. Volume 48, Issue 1 ,1974 Pages 33–45
13. Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes. Электронный ресурс. Режим доступа: https://books.google.ru/books?id= ClvGCw AAQ BA J&pg=PA1784&lpg =PA1784&dq= vulcanized +...+ polyphosphazene+ elastomers&source=bl&ots=0K4uyCM-rH&sig= ZUD TF1qrQSRuGe 0QFp6I zL oI4Ao&hl=ru&sa=X&ved= 0ahUKEwjW75O5 hvXWAhWEYZoKHZo0AAQQ6AEIQzAJ#v=onepage&q=vulcanized % 20...%20polyphosphazene%20elastomers&f=false. Заглавие с экрана.
14. Полимеры применяемые в стоматологии https://stom.arut.ru/mod/book/tool/print/index.php?id=21#ch10
15. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. – М.: Химия, 1978. – 528 с.

# 13. Применение информационных технологий при разработке эластомерных материалов

## 13.1. Основные направления применение информационных технологий при разработке эластомерных материалов

Разработка сложных многокомпонентных материалов требует системного подхода, проведение математического моделирования и применения современных информационных систем и программных средств, в том числе, систем автоматизированного проектирования, ориентированных на создание материалов.

В организованной под руководством Каблова В.Ф. в ВолгГТУ лаборатории информационных технологий, были выполнены разработки по автоматизированному проектированию рецептур резин и созданию банков данных по рецептурам резин, ингредиентам, патентам, а также по созданию специализированного программного обеспечения по получению зависимостей «состав-свойство» (расчет физико-механических и теплофизических показателей по составу многокомпонентных материалов), прогнозированию физико-химических показателей по химической структуре полимеров).

Основные концептуальные подходы к созданию компьютерных систем для инженеров-технологов, изложенные в этих работах, оправдали себя на практике и остаются методологической основой программных разработок и в настоящее время.

Разработанные информационные системы нашли широкое применение на заводах резиновой промышленности. В дальнейшем работы в этом направлении были продолжены в ВПИ на каф. ВТПЭ с использованием современного программного обеспечения. Обобщение основных результатов проведено в работах [1-12].

Существенное усложнение современных материалов требует использования системного подхода. Большое разнообразие эксплуатационных сред, широкий диапазон температурных и механических воздействий на полимерные материалы и связанное с этим большое разнообразие технических материалов требует общего концептуального подхода также к проблеме разработки новых эффективных материалов, описания их эксплуатационного поведения и оценке работоспособности. Таким общим концептуальным подходом является системный подход.

При реализации научного направления, излагаемого в работе, была разработана концепция системной технологии эластомерных материалов. Системная технология эластомерных материалов использует формализованные методы системного подхода к описанию и разработке материалов как систем, сочетание принципов теории систем и неравновесной термо-

динамики, особенно термодинамики открытых систем, методы кинетики нелинейных процессов и синергетики, с современными математическими и компьютерными методами обработки данных и информации. Основные положения системной технологии впервые изложены в работах [1-2, 13-15], а также в первой части настоящего пособия [16] .

В монографии [1] обобщен опыт по применению статистических методов, математического моделирования и информационных технологий (ИТ) в области переработки полимеров, начиная с планирования эксперимента, применения статистических методов, математического моделирования и заканчивая разработкой информационных систем и систем автоматизированного проектирования рецептур многокомпонентных полимерных материалов. Описаны идентификация, анализ и формирование технологических ситуаций в резиновой промышленности, статистическая обработка экспериментальных данных, планирование эксперимента, экспериментальная оптимизация (многомерный поиск), промышленный эксперимент.

Вопросы автоматизированного проектирования рецептур резин развиты в работах Каблова, Агаянца, Соловьева М.Е., Харчевникова В.М.
Обзор работ по данному направлению приведен в книге Каблов В. Ф., Агаянц И. М. Информационные технологии в разработке и в производстве эластомерных материалов: монография/ ВПИ (филиал) ВолгГТУ.- Волгоград, 2009.-408 с.» [1] .

Развитие новых методов автоматизации инженерного труда происходит по трем направлениям:

— автоматизация расчетов и математическое моделирование, в том числе вычислительный эксперимент;

— автоматизация информационной деятельности;

— автоматизация процессов создания технических решений — проектирования, конструирования, создание функциональных структур, качественный подбор ингредиентов в многокомпонентных системах и т. п.

Третье направление связано с развитием САПР (систем автоматизированного проектирования), экспертных систем, интегрированных программных систем и других систем искусственного интеллекта.

Следует отметить, что эти три направления все больше интегрируются, взаимодополняются и взаимопроникаются по мере увеличения «интеллектуальных» функций программного обеспечения задач каждого направления. Действительно, процедуры создания баз данных становятся близкими к проектным процедурам, а системы проектирования машин и технологий все более и более насыщаются различной информацией, включая в себя информационные подсистемы.

Интегрирование информационных и проектных подсистем в единую САПР требует разработки целостной концепции всего процесса проекти-

рования с увязкой всех подсистем, создания необходимых интерфейсов, «замыкания» в необходимых случаях на предметных специалистов для проведения эвристического поиска и экспертных оценок создаваемых решений, а также наличия подсистемы моделирования и планирования экспериментов.

Применение методов планирования эксперимента, многофакторной и многокритериальной оптимизации позволяет решить лишь задачи параметрической оптимизации рецепта – определять оптимальные дозировки компонентов при заданном качественном составе. Значительно труднее формализуется качественный выбор ингредиентов. Значение компьютерных методов проектирования рецепта возрастает с увеличением объемов научной и эмпирической информации, расширением ассортимента ингредиентов, требований к эластомерным материалам и т.п.

Разработанная интерактивная система проектирования рецептур резин "Рецепт-база" и ее версии предполагает активное, диалоговое участие технолога на разных этапах проектирования, позволяет учитывать опыт и интуицию предметного специалиста.

### 13.2 Автоматизация расчетов, вычислительный эксперимент и оптимизация на различных стадиях разработок

Данное направление базируется на вероятностно–статистическом подходе и математическом моделировании. По данному направлению созданы диалоговые программы планирования многофакторных экспериментов (включая подсистему автоматизированного планировщика постановки эксперимента в различных технологических ситуациях), многофакторной оптимизации, прогнозирования физико-механических свойств материалов при различных условиях эксплуатации [4-10].

В монографии [1] обобщен опыт по применению статистических методов, математического моделирования и информационных технологий (ИТ) в области переработки полимеров, начиная с планирования эксперимента, применения статистических методов, математического моделирования и заканчивая разработкой информационных систем и систем автоматизированного проектирования рецептур многокомпонентных полимерных материалов.

Рассмотрены вопросы статистической обработки экспериментальных данных, планирования эксперимента, оптимизации, промышленного эксперимента, описания почти стационарной области; проблемы оптимальности планов, построения регрессионных моделей для описания почти стационарной области, построения диаграмм «состав–свойство».

Большой вклад в применении статистических методов в технологических разработках внес И.М. Агаянц [1,15]

Для моделирования поведения эластомерных материалов количество используемых параметров может быть весьма велико – так в системе по

имитационному моделированию поведения теплозащитных материалов при экстремальных тепловых нагрузках используется в расчетах до 20 параметров. Такие сложные системы позволяют проводить вычислительные эксперименты по «проектированию» материалов с оптимальными характеристиками.

Разработанный нами совместно с АО ЦНИИСМ программный комплекс, а также разработанный нами один из его вариантов, позволяет учитывать более 18 факторов, связанных с самим процессом высокотемпературного нагрева и характеристиками огнетеплозащитногоматериала. [7, 11-13].

Основным направлением развития пакетов математической обработки данных является их интеллектуализация, введение средств интерактивной графики, создание удобного и "дружественного" интерфейса.

Серьезные усилия предпринимаются по созданию программ, оперирующих со знаниями. Для обработки данных начинают применяться такие разделы математики, как специальная локальная геометрия, в которой нет единого пространства признаков и каждый объект существует в собственном пространстве с контекстно-зависимой метрикой. За счет свойств локальных пространств удается извлекать из данных логические закономерности с помощью средств линейной алгебры и средств интерактивной графики [1, 14].

Использование методов математического моделирования, статистики и, особенно, методов планирования многофакторных экспериментов позволяет получить следующие результаты:

1) Возможность получения математической модели, на которой можно проводить вычислительные эксперименты, имитируя реальный процесс и находя оптимальные условия его реализации.

2) Технолог получает четкий план эксперимента, позволяющий получать необходимый результат при сокращении числа опытов.

3) Увеличивается степень проработанности проблемы.

4) Достигается максимальная степень извлечения информации из имеющихся данных.

### 13.3 Информационно-поисковые системы (ИПС) и автоматизированные банки данных (АБнД)

АБнД являются одним из основных средств современной информационной технологии. Банки создаются для хранения большого объема информации. Достаточно подробно структура и использование банков данных рассмотрены в работах [1-3,17-20].

В этих работах изложены вопросы создания и применения автоматизированных информационно-поисковых систем, автоматизированных банков данных (АБнД), в т.ч., проектирования баз данных, применения СУБД, а также многомерных баз данных и сетевых информационных систем,

АБнД, ориентированные на технологию переработки полимеров; рассмотрено автоматизированное проектирование рецептур резин и эвристическая поддержка генерации технических решений компьютерными методами, а также изложена концепция построения автоматизированного рабочего места технолога. Рассматривается анализ и хранение данных в технологии эластомерных материалов, разработки и программные средства для создания автоматизированного банка рецептур, информационно-поисковых систем по патентам и ингредиентам эластомерных материалов.

При создании АБнД как подсистемы разработки новых технических решений, а не только как хранилища информации, необходимо руководствоваться определенными принципами [1]. Согласно этим принципам, банк должен быть не только информационно-поисковой системой, но и активным элементом автоматизированного проектирования и получения новых технических решений. Для этого АБнД должен отвечать не только на вопрос "что?", но и на вопросы "как?", "каким образом?". Банк должен быть достаточно адаптированным к запросам и возможностям пользователей и обеспечивать достаточно простой ввод и вывод информации.

Банки данных являются мощными информационными системами, и в них производят большие "интеллектуальные вложения". Это касается как эффективного проектирования баз данных, так и рационального заполнения БД необходимой и ценной информацией. Для эффективного решения последнего вопроса необходимо привлечение квалифицированных предметных специалистов – технологов, конструкторов, экономистов.

Современные АБнД способны хранить практически любые типы данных и содержать средства, повышающие универсальность баз данных по отношению к форматам данных. Так, введение дополнительных файлов с достаточно гибкой структурой, например, текстовых файлов типа Memo, файлов типа General, OLE и других типов, позволяет хранить информацию в произвольной форме, в том числе графическую и мультимедийную.

В значительной степени указанные принципы реализованы в АБнД "Состав" и "Патент" и их версиях, содержащих базы данных по рецептурам, патентам и ингредиентам и работающих под управлением СУБД FoxPRO и Access [1, 8]. По своей мощности и эффективности указанные АБнД могут быть названы «боевыми машинами технолога».

Особое внимание уделяется многомерным базам данных (МБД) и механизму OLAP(Online Analyzing Processing). Многомерный подход к построению базы данных позволяет также производить комплексный анализ информации, рассматривать данные во множестве различных аспектов находить скрытые знания в большой совокупности данных [1, 18]. Хотя МБД нашли большее применение в бизнесе, их использование для решения материаловедческих и технологических проблем является весьма перспективным.

Для упрощения выбора типа эластомера производители приводят достаточно подробное описание свойств материалов и техноло гии их получения для каждой марки. Обычно такую информацию размещают в открытом доступе на официальном web-сайте продукта или компании-производителя, либо предоставляют возможность использования поисковой системы с web-интерфейсом. В частности, такие системы, доступные после бесплатной регистрации, имеются у DuPont (Chemical Resistance Guide) и 3M (Dyneon's SHED Permeation Estimator) [17].

## 13.4 Компьютеризация процесса создания новых технических решений при создании многокомпонентных полимерных материалов и технологических процессов

Разработанная интерактивная система проектирования рецептур резин "Рецепт-база" и ее версии предполагает активное, диалоговое участие технолога на разных этапах проектирования, позволяет учитывать опыт и интуицию предметного специалиста.

Проектирование ведется на основе пошаговой стратегии с последовательным выбором каучука, вулканизирующей группы, наполнителя, пластификатора, противостарителя и модификаторов (функционально-активных компонентов, специальных добавок и т.п.). Система "Рецепт-база" состоит из главной управляющей программы, вспомогательных программ, осуществляющих выбор компонентов, подпрограмм подготовки данных для лица, принимающего решения (ЛПР), подпрограмм создания базы данных и подпрограмм помощи пользователю.

БД содержит данные, записанные в 6 файлах прямого доступа, и хранится на внешнем запоминающем устройстве. В файлах содержится информация о влиянии основных компонентов на формировании свойств резин. Каждая запись состоит из нескольких полей (не менее 12), в которых хранятся бальные оценки о влиянии компонентов на то или иное свойство.

Оценка выбираемого ингредиента (ОП) ведется по формуле:

$$ОП = \sum_{i=1}^{n} a_i П_i ,$$

где $П_i$ - оценка i -го показатели в баллах; $a_i$ - ранг показателя ($0 \le a \le 1$). Он назначается пользователем с учетом значимости свойств; n - число используемых свойств.

ЭВМ выдает на экран наименование и оценку 5 лучших ингредиентов по значению ОП. Этим предоставляется проектировщику выбрать один из альтернативных материалов с учетом, например, экономической ситуации. Алгоритм программы одинаков на всех стадиях выборов ингредиентов. В БД учтена предпочтительность применения ингредиентов в тех или иных каучуках.

На выбор каждого ингредиента влияет учет дополнительных требований на каждом шаге проектирования, причем на любом этапе проектирования пользователь может возвратиться в начало программы и осуществить новый прогон.

На рис.13.1-13.2 приведена схема автоматизированного проектирования рецептов резин с использованием разработанных программно-информационных средств.

Был разработан и другой метод проектирования рецептур на основе объектного подхода с использованием И-ИЛИ деревьев. При этом подходе совокупность обобщенных рецептур представляется в виде И-ИЛИ дерева (графа). При проектировании выполняется обход дерева в глубину с отсечением ветвей по несовместимости ингредиентов. Уточнение или добавление технологических требований ведется уже с учетом найденного класса рецептов. В случае неполного соответствия требованиям осуществляется переход к модификации.

Оценивание найденных решений осуществляется с использованием номинальной ранговой оценки E:

$$E = \sum_{i=1}^{n} W_i(e_i - t_i)/(e_{max} - e_{min}),$$

где i - номер требования; n - число требований; $W_i$ - важность требования; $t_i$ - требуемая величина соответствующего показателя качества; $e_i$ - оценка альтернативы, $e_{мах}$, $e_{min}$ - максимальные и минимальные оценки по данному показателю (для $e_{мах} - e_{min}=1$).

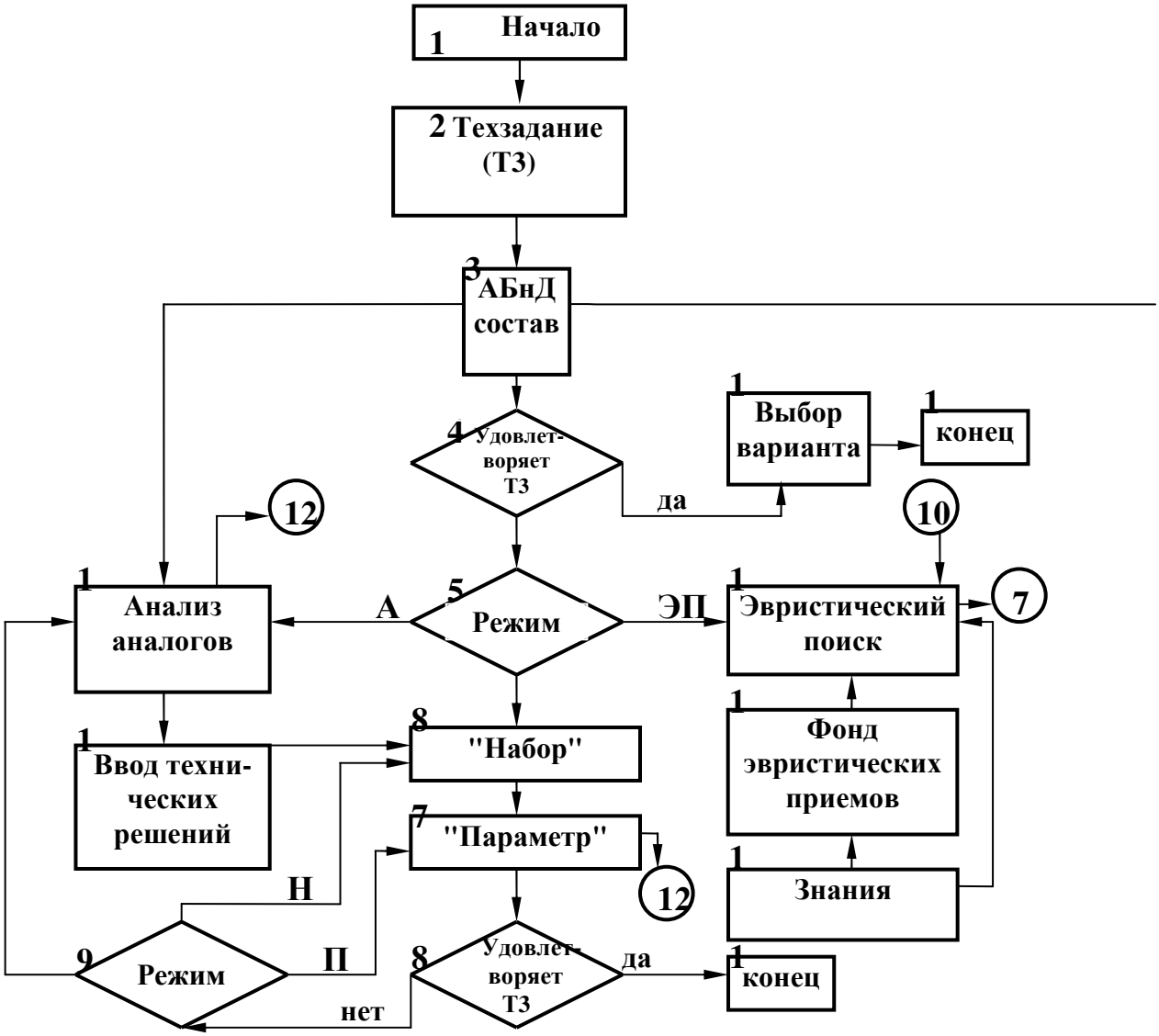



Рисунок 13.1 – Схема автоматизированного проектирования рецептур резин с применением разработанных систем

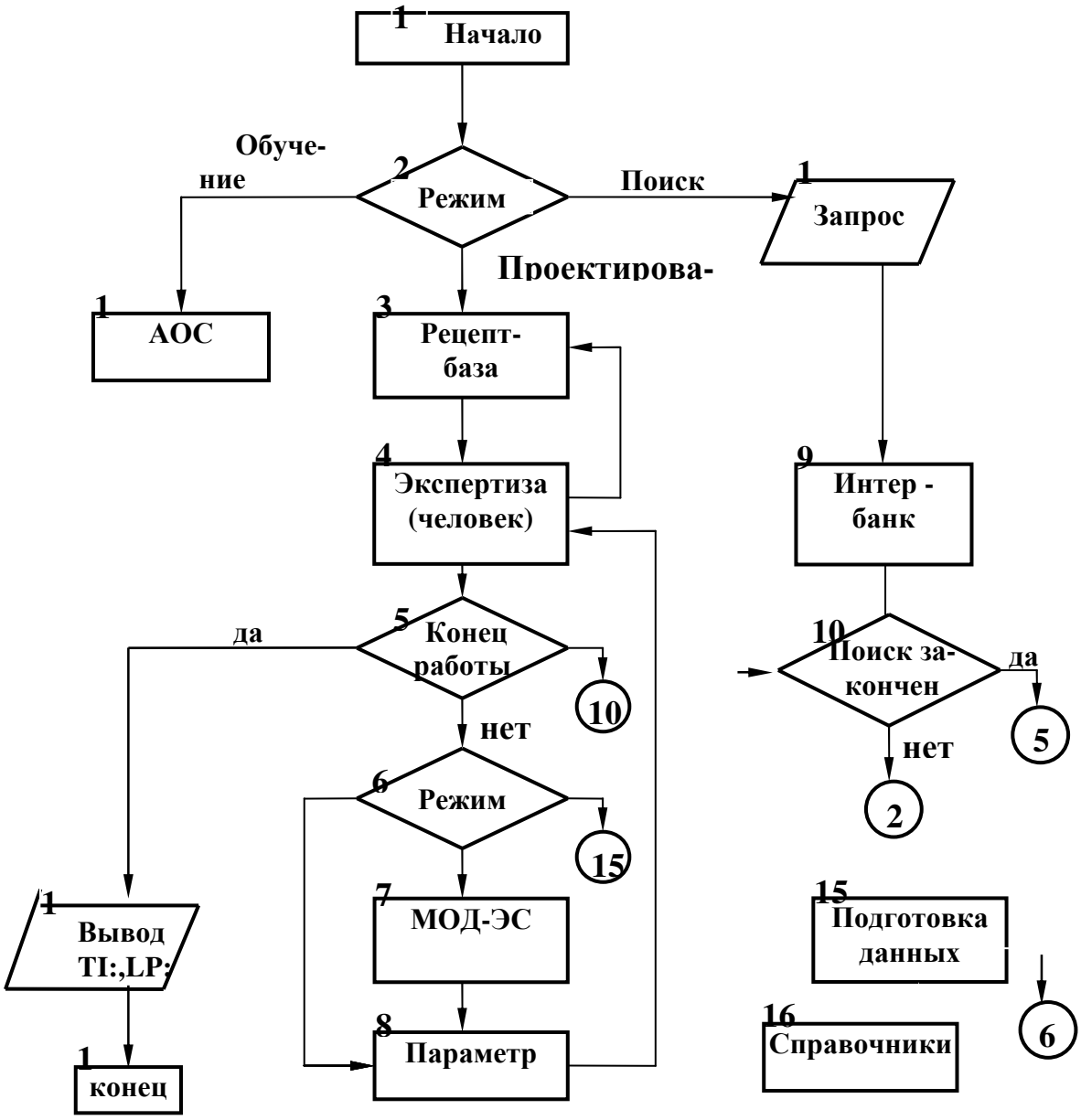



Рисунок 13.2 – Схема автоматизированного проектирования рецептур с применением подсистемы «НАБОР»

Перспективным направлением развития указанной системы является прогнозирование свойств спроектированных материалов на качественном и количественном уровне. Развиваются также другие подходы, основанные на создании базы данных математических моделей типа "состав – свойство" на основе информации, содержащейся в банке данных рецептур и использовании экспертных оценок влияния ингредиентов на свойства резин. Безусловно, во всех случаях можно говорить только о прогнозировании свойств с некоторым уровнем надежности.

### 13.5 Эвристическая поддержка компьютерных технологий.

Эффективность компьютерных технологий повышается при использовании методов инженерного творчества, усиливающих ассоциативное мышление специалиста. Для эвристической поддержки предложена методика проведения функционально-физического анализа многокомпонентных материалов, создан специализированный фонд эвристических приемов, разработана методология эвристического использования положений неравновесной термодинамики при создании технических решений.

При реальном проектировании сложных технических объектов, к которым относятся и резиновые смеси, приходится иметь дело не только с большим числом варьируемых параметров, но и с наличием трудноформализуемых творческих аспектов. В этом случае целесообразно использование так называемых формально-эвристических приемо. Методы эвристического поиска чрезвычайно разнообразны. В блоке 12 имеется фонд эвристических приемов преобразования материала, подсистема морфологического анализа и система эвристических правил типа «если... (условие), то... (результат)». Фонд эвристических приемов строится исходя из специфики решаемых задач и иллюстрируется примерами технических решений высокой эффективности. Эвристические приемы активизируют творческое мышление путем возникновения ассоциаций, выводят на неожиданные технические решения. Необходимо отметить, что в литературе по методам инженерного творчества приводятся в основном эвристические приемы для конструкторских решений. При создании рассматриваемой системы была проведена работа по созданию фонда эвристических приемов для проектирования рецептур резин. Важной особенностью фонда эвристических приемов является краткая формулировка приемов, представляющая свободу для ассоциаций в творческом процессе. С другой стороны пользователь может запросить примеры конкретной реализации каждого приема, которые выводятся на дисплей. Перечень таких примеров дополняется и обновляется. При необходимости выдаются ссылки на технические решения, информация о которых содержится в АБнД или специализированных ИПС. Ниже приводятся фрагменты из фонда проектирования рецептур резин.

При изменении дозировки одного компонента может возникнуть необходимость в корректировке содержания другого.

Существуют максимально допустимые дозировки некоторых компонентов, выше которых может начаться миграция (выпотевание, выцветание) или расслоение. Это явление особенно характерно для органических низкомолекулярных веществ (противостарители, пластификаторы, олигомеры, несовулканизованные с каучуком). Миграцию можно предотвратить прививкой, взаиморастворимостью в других органических компонентах, адсорбцией и т. д.

Существуют минимально допустимые дозировки, меньше которых действие компонента не проявляется.

Всего в фонде эвристических приемов 14 разделов, объединяющих приемы по следующим признакам: количественные изменения состава, качественные изменения состава, преобразование структуры, использование кинетических особенностей процессов, физико-химических эффектов, функционально-активных компонентов, принципов термодинамики и синергетики, технологических воздействий, общие приемы преобразования по аналогии, использование аналогий с другими материалами, биологическими, техническими и информационными системами, рассмотрение материала в качестве элемента технической системы.

Весьма полезными компонентами автоматизированных систем является наличие в их составе обучающих систем (АОС). Это позволяет быстро обучить пользователя работе с системой.

Таким образом, автоматизированная система проектирования рецептов резин включает в себя набор разнообразных подсистем: информационных, математического планирования эксперимента и математического моделирования, генерации технических решений по подбору ингредиентов как в автоматизированном режиме, так и в режиме эвристического поиска.

Библиографический список

1. Каблов, В.Ф., Агаянц, И.М. Информационные технологии в разработке и в производстве эластомерных материалов: монография; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2009. - 408 с.

2. Каблов, В.Ф. Технологическая информатика полимерных материалов: учеб. пособие; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград: Универсал, 1992. - 98 с.

3. Каблов В.Ф. Информационные технологии в резинотехнической и шинной промышленности// Каучук и резина.- 1996.- № 4.-С.8.

4. Каблов В.Ф. Использование автоматизированных банков данных для проектирования рецептур резин: учеб. пособие / В.Ф. Каблов, В.П. Шевчук; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 1988. - 105 с.

5. Каблов, В.Ф. Технологическая информатика полимерных материалов: учеб. пособие; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград: Универсал, 1992. - 98 с.

6. Каблов В. Ф., Скобей И. И., Гайдадин А. Н., Огрель А. М. Автоматизированное проектирование базовых рецептур с использованием интерактивного режи-ма//Каучук и резина, 1989.—№ 2.—С. 30—32.

7. Каблов В.Ф. Автоматизированные системы и новые методологии для проектирования эластомерных материалов / В.Ф. Каблов, А.Н. Гайдадин // [Rubber - 94: Докл. междун. конф. по каучуку и резине], авг. 94г. – Москва, 1994. – Т.2. – С. 128-132.

8. Компьютеризация инженерного труда в технологии переработки полимеров : учеб. пособие / В.Ф. Каблов, А.Н. Гайдадин, И.П. Петрюк, А.П. Бадюля, Д.В. Сахнов. – Волгоград, 1998. – Ч.1. – 119 с.

9. Каблов В.Ф. Компьютерное моделирование экстремальных тепловых явлений в эластомерных материалах // Каучук и резина,– 1997,– № 1,– С.8–10.

10. Каблов В.Ф. Применение информационных технологий при разработке эластомерных материалов // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Сб. науч. тр. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2000. - С. 116-131.

11. Каблов, В.Ф., Гамлицкий, Ю.А., Тышкевич, В.Н. Механика армированных пластиков и резинокордных композитов: монография; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2014. - 348 с.

12. Каблов, В.Ф. Компьютерный дизайн полимерных материалов – структура и свойства // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов: докл. ,2014 г. / ООО ВЕСКОМ, «НИИШП». - М., 2014. - С. 41-50.

13. Каблов В.Ф., Кейбал, Н.А., Новопольцева, О.М. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами: монография //ВПИ (фили-ал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 203 с.

14. Каблов В.Ф. Системная технология эластомерных материалов – интеграционные процессы в разработке материалов и изделий / В.Ф. Каблов // Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии : тез. докл. XV междунар. науч.-практ. конф. (г. Москва, 25-29 мая 2009 г.) / НТЦ "НИИШП" [и др.]. – Москва, 2009. – С. 4-6.

15. Каблов В.Ф. Системная технология каучук-олигомерных композиций. «Олигомеры 2009» : Сб. статей X международной конференции по физико-химии олигмеров, ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. Стр.162-191.

16. Новопольцева О.М. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности. Часть 1. : учеб. пособ. / О.М. Новопольцева, В.Ф. Каблов, М. Я. Логвинова ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 194 с.

17. Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Демидов Д.В., Соловьева Ю.В. Каучуки для изготовления резино-технических изделий с повышенным ресурсом работоспособности. Учебное пособие.–Волгоград, ИУНЛ ВолгГТУ 2013.-72с.

18. Рыбанов А.А., Каблов В.Ф. Многомерные базы данных: проектирование и применение: учебное пособие по дисциплине «Базы данных» / ВолгГТУ, Волгоград, 2008. - 112 с.

Электронное учебное издание

Виктор Федорович **Каблов**
Оксана Михайловна **Новопольцева**

**Каучуки и рецептуры эластомерных композиций**

*Учебное пособие*

*Электронное издание сетевого распространения*

Редактор Н.И. Матвеева

Темплан 2017 г. Поз. № 2В.
Подписано к использованию 26.12.2017 г. Формат 60×84 1/16.
Гарнитура Times.. Усл. печ. л. 13,13,

Волгоградский государственный технический университет
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал)ВолгГТУ
404121, г.Волжский, ул. Энгельса, 42а.