

М. П. Спиридонова, А. Ф. Пучков,
О.М. Новопольцева

НАНОГЕТЕРОГЕННЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Волжский
2019**

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

М. П. Спиридонова, А. Ф. Пучков,
О.М. Новопольцева

НАНОГЕТЕРОГЕННЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Электронное учебное пособие



2019

УДК 678. 6(07)
ББК 32.843.41я73
Н749

Р е ц е н з е н т ы :

ООО «Эластохим», зам. директора

Ожогина О. В.

ООО «Эластомерные композитные материалы», директор

Куцов Д.А

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Спиридонова, М.П.

Наногетерогенные эластомерные материалы [Электронный ресурс] : учебное пособие / М.П. Спиридонова, А.Ф. Пучков, О.М. Новопольцева ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ, – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 7,32 МБ). – Волжский, 2019. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-3470-1

Учебное пособие содержит теоретический материал о наполнителях нано и микро размеров образующих с эластомером гетерогенную систему, методические указания к лабораторным работам по изучению влияния природы, размера частиц и содержания наполнителей на свойства резиновых смесей и вулканизатов, контрольные вопросы.

Предназначено для студентов бакалавриата и магистратуры высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Химическая технология» по дисциплинам «Наногетерогенные эластомерные материалы», «Технология переработки полимеров», «Теоретические основы переработки эластомеров», «Общая технология полимерных материалов», «Рецептуростроение полимерных материалов».

Ил. 22, табл. 13, библиограф.: 24 назв.

ISBN 978-5-9948-3470-1

© Волгоградский государственный
технический университет, 2019

© Волжский политехнический
институт, 2019

Наиболее перспективным и многообещающим направлением развития современной науки является работы в области исследования полимерных композитов с нанонаполнителями из наночастиц. В последние десятилетия в мировой научной литературе появилось большое число работ, посвященных как технологическим, так и фундаментальным проблемам создания полимерных нанокомпозитов.

Особенностью полимерных композитов является «дальнедействие» межфазного (адсорбционного) взаимодействия, приводящего к образованию протяженных граничных слоев полимера с иной структурой и свойствами, чем у исходного полимера. Использование твердых наночастиц разной формы и химической природы в качестве наполнителей полимеров, открывает новые возможности модифицирования последних, поскольку поверхностные свойства наноразмерного вещества преобладает над объемными, отличаясь высокой поверхностной энергией и адсорбционной активностью. Вследствие такого взаимодействия образуется композиционный материал, обладающий высокой эффективностью взаимодействия полимерных матриц с наночастицами. В связи с этим следует отметить более сильное влияние поверхности наночастиц на формирование структуры граничных слоев полимерных матриц [1, 2].

Согласно литературным данным [3], полимеры, модифицированные небольшим количеством (до 5-7% масс.) наночастиц, демонстрируют впечатляющее улучшение эксплуатационных свойств. Особый интерес к таким нанокомпозитам объясняется возможностью получения материалов с повышенными прочностными свойствами, износостойкостью, термостойкостью, стойкостью к действию агрессивных сред.

Ключевым вопросом технологии наномодифицирования является способ введения и равномерного распределения в полимерной матрице частиц нанонаполнителя. Особенно сложно это реализовать в высокомолекулярных полимерах ввиду высокой вязкости их расплавов, а так же неполярных эластомерных матрицах.

1. Основные принципы получения полимерных нанокомпозитов

Одно из интереснейших и перспективных направлений в науке о полимерах последних лет – разработка принципов получения *полимерных нанокомпозитов*. Композиционными называют материалы, состоящие из двух или более фаз с четкой межфазной границей. На практике это системы, которые содержат усиливающие элементы (волокна, пластины) с различным отношением длины к сечению (что и создает усиливающий эффект), погруженные в полимерную матрицу. Удельные механические характеристики (плотность, модуль упругости, прочность) нанокомпозитов заметно выше, чем у исходных компонентов. Именно благодаря усиливающему эффекту нанокомпозиты отличаются от наполненных полимерных систем, в которых роль наполнителя ведет к удешевлению цены конечного продукта, но при этом заметно снижаются механические свойства материала.

Наполнение полимерных композиций твердыми, жидкими или газообразными веществами позволяет существенно изменять свойства резиновых смесей и вулканизатов, при этом образуются нано или микрогетерогенные эластомерные материалы.

Введение наполнителей способствует улучшению физико-механических, технологических свойств полимеров, увеличению объема материала (при этом происходит разбавление полимера), т.е. снижению его стоимости. Кроме того, наполнители применяют для изменения окраски полимера. Наполнители, улучшающие механические свойства резин, называются ***активными или усиливающими***. Эффект усиления проявляется в существенном увеличении прочности вулканизатов и условных напряжений при удлинении, увеличении сопротивления истиранию и раздиру. Наполнители, не изменяющие свойств резин, называются ***инертными***, иногда их называют разбавителями.

Наибольшее распространение получили твердые тонкодисперсные порошкообразные наполнители органического и неорганического происхождения, такие как: технический углерод, коллоидная кремнекислота

(диоксид кремния), мел, оксиды магния и цинка, каолин, бентонит, барит, диатомит, гипс, тальк. Среди наполнителей, используемых в производстве изделий из резины, наиболее широко применяется технический углерод (ТУ). В последнее время заметно возросло потребление в шинных резинах в качестве наполнителя коллоидной кремнекислоты.

1.1. Характеристики частиц дисперсных наполнителей (дисперсность, структурность, удельная поверхность)

Порошкообразные наполнители для резин относятся к дисперсным материалам. Количественно дисперсность материала можно охарактеризовать:

- величиной частиц (для частиц сферической формы их диаметром);
- удельной поверхностью, т.е. общей поверхностью всех частиц, составляющих 1г материала.

Более дисперсным материалам соответствует меньший диаметр частиц и более высокая удельная поверхность. Наполнители нельзя отнести к идеально дисперсным системам, состоящим из гладких сферических частиц одного диаметра; поэтому для объективной оценки степени их дисперсности используют оба этих показателя.

Средний диаметр частиц наполнителя (D_a) определяется как среднеарифметическое из диаметров частиц различного размера по формуле:

$$D_a = \sum n_i D_i / \sum n_i, \text{ где } n_i - \text{число частиц с диаметром } D_i.$$

$$\sum n_i D_i = n_1 D_1 + n_2 D_2 + n_3 D_3 + \dots$$

$$\sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

В зависимости от того, каким образом определяется *удельная поверхность*, она может быть *геометрической* или *адсорбционной*. Если измеряется диаметр частиц, а удельная поверхность рассчитывается, принимая частицы правильными гладкими и отдельно существующими сферами, то полученная величина называется – *геометрической удельной поверхностью* (S_Γ).

$$S_\Gamma = \sum S_i / \sum G_i ,$$

где S_i и G_i – поверхность и масса частицы.

Удельная адсорбционная (S_A) поверхность (m^2/g) определяется по величине адсорбции низкомолекулярных веществ (азота, фенола или йода) в виде плотного мономолекулярного слоя на поверхности частиц наполнителя. Удельная адсорбционная поверхность благодаря большой проницаемости низкомолекулярных веществ учитывает всю поверхность частицы с ее неровностями и участками срастания частиц в первичные агрегаты.

$$S_A = A_M N_0 \omega_M,$$

где A_M – число грамм-молей вещества, адсорбированного одним граммом наполнителя в виде плотного мономолекулярного слоя; N_0 – число Авогадро; ω_M – площадка, занимаемая одной молекулой адсорбированного вещества в данных условиях на поверхности наполнителя.

Кроме определения общей удельной адсорбционной поверхности S_A , оценивают также *внешнюю удельную адсорбционную поверхность* $S_{A_{вн}}$ (m^2/g) по адсорбции сравнительно больших молекул поверхностно активных веществ, в частности, натриевой соли ди-2-этилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты (ПАВ-1019), не способных проникать в шероховатости и поры на поверхности частиц наполнителя.

Для характеристики свойств дисперсных наполнителей, наряду со средним диаметром частиц и удельной поверхностью, используют понятие *структурности*. Структурность наполнителя обуславливается наличием первичных агрегатов, их размерами и формой. Например, марки ТУ, полученные печным способом, имеют более высокую структурность, чем каналные или полученные из газового сырья.

Прямым методом определения структурности наполнителя является электронная микроскопия, косвенным – метод масляного числа (количество дибутилфталата или льняного масла, адсорбирующиеся 100 г ТУ). Чем больше развита первичная структура, тем в меньшей степени возможна плотная упаковка частиц при смачивании их маслом.

Удельная активность наполнителя (кДж/моль) характеризует его поверхностную энергию, которая зависит от концентрации и типа активных центров и химических групп на поверхности частицы. Мерой энергии этих центров может служить дифференциальная теплота адсорбции, которая выделяется при постепенном заполнении поверхности сажи низкомолекулярным углеводородом (адсорбатом).

1.2. Основные технологические характеристики наполнителей

Технологические свойства дисперсных наполнителей определяются их *объемными характеристиками*, такими как пикнометрическая и насыпная плотность.

Близкую к истинной плотность наполнителя (г/см^3) можно определить пикнометрическим способом, заключающимся в погружении наполнителя в жидкость (спирт, ацетон и др.) и определении объема вытесненной жидкости. Плотность технического углерода, определяемая таким методом, находится в пределах $1800\text{--}1900 \text{ кг/м}^3$. Более точные значения плотности материала можно получить, определяя плотность в жидком гелии, молекулы которого проникают всюду. Плотность при этом составляет $1900\text{--}2000 \text{ кг/м}^3$. Поскольку молекулы жидкости достаточно велики и не могут проникнуть в мелкие промежутки между частицами и углубления на поверхности частиц, значения плотности, определяемые таким образом, несколько ниже, чем при определении в жидком гелии.

Плотность технического углерода как материала, состоящего из отдельных частиц или агрегатов, промежутки между которыми заполнены воздухом, характеризуется насыпной плотностью. Насыпная плотность – величина, представляющая собой отношение массы наполнителя к объему, занимаемому этой массой наполнителя. Определяется насыпная плотность ($\rho_n, \text{г/см}^3$) следующим образом:

$$\rho_n = \frac{m_2 - m_1}{V_c},$$

где V_c – объем сосуда, см^3 ; m_1 - масса пустого сосуда, г; m_2 - масса сосуда, полностью заполненного наполнителем.

Содержание влаги в наполнителях существенным образом может повлиять на технологические свойства резиновых смесей и свойства вулканизатов. Так, например, превышение допустимого содержания влаги в составе наполнителя может привести к подвулканизации резиновых смесей, порообразованию, снижению адгезионной прочности в резино-кордных и резино-металлических системах. При транспортировании в открытой таре и при длительном хранении в сырых помещениях в порошкообразных наполнителях увеличивается содержание влаги в основном за счет гигроскопичности материала (адсорбционная влага) или конденсации на поверхности наполнителя (внешняя влага). На содержание влаги влияет гидрофильность наполнителя, степень дисперсности, а также условие и продолжительность хранения.

Содержание влаги (%) определяют, проводя сушку определенной навески наполнителя при заданной температуре до постоянной массы, и вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m - m_1}{m_2} \times 100,$$

где m и m_1 – масса бюкса с навеской материала до и после сушки соответственно, г; m_2 – навеска исследуемого наполнителя, г.

Заметное влияние на свойства резиновых смесей, в частности на скорость вулканизации, оказывает *pH водной суспензии наполнителя*. В зависимости от природы наполнителя, способа его получения изменяется химический состав поверхности наполнителя. Так, наличие кислородсодержащих функциональных групп на поверхности частиц технического углерода определяет кислую

реакцию водной суспензии и, наоборот, наличие минеральных примесей, - слабощелочную.

2. Технический углерод

2.1. Способы производства технического углерода

Сырьем для производства технического углерода являются углеводороды в виде: природного или промышленного газа; жидких продуктов, главным образом масел нефтяного и каменноугольного происхождения; смеси газа и масел.

Технический углерод получают несколькими способами:

- неполным сжиганием углеводородного сырья в диффузионном пламени (кислород в количестве, необходимом для неполного горения сырья, поступает путем диффузии воздуха через внешние слои пламени), ограниченном охлаждающей поверхностью (желоба, швеллеры, каналы и барабаны). ТУ, полученный таким способом, называют *канальным* и обозначают буквой К;

- термическим разложением углеводородов в турбулентном потоке, образованном продуктами неполного горения (неполное горение обеспечивается ограниченным доступом воздуха), в специальных печах или реакторах. ТУ, полученный таким образом, называют *печным* и обозначают буквой П;

- термическим разложением углеводородного сырья в нагретой реакционной зоне без доступа воздуха. ТУ, полученный таким образом, называют *термическим* и обозначают буквой Т. Технический углерод, полученный термическим разложением ацетилена, называют *ацетиленовым* и обозначают буквой А.

2.2. Строение частиц технического углерода

Частица технического углерода состоит из большого числа кристаллитов и имеет близкую к сферической форму (рис.2.1, в). Кристаллиты состоят из

трех-семи плоских углеродных решеток, уложенных параллельно друг другу (см. рис.2.1, б). В состав элементарного кристаллита входит от 100 до 200 атомов углерода. В каждой углеродной плоскости атомы углерода расположены в вершинах правильных, плотно упакованных шестиугольников (см. рис.2.1, а). Расстояние между базисными слоями в кристаллите 3,6-3,7 Å, тогда как между атомами углерода в вершинах шестиугольника внутри слоя 1,42 Å.

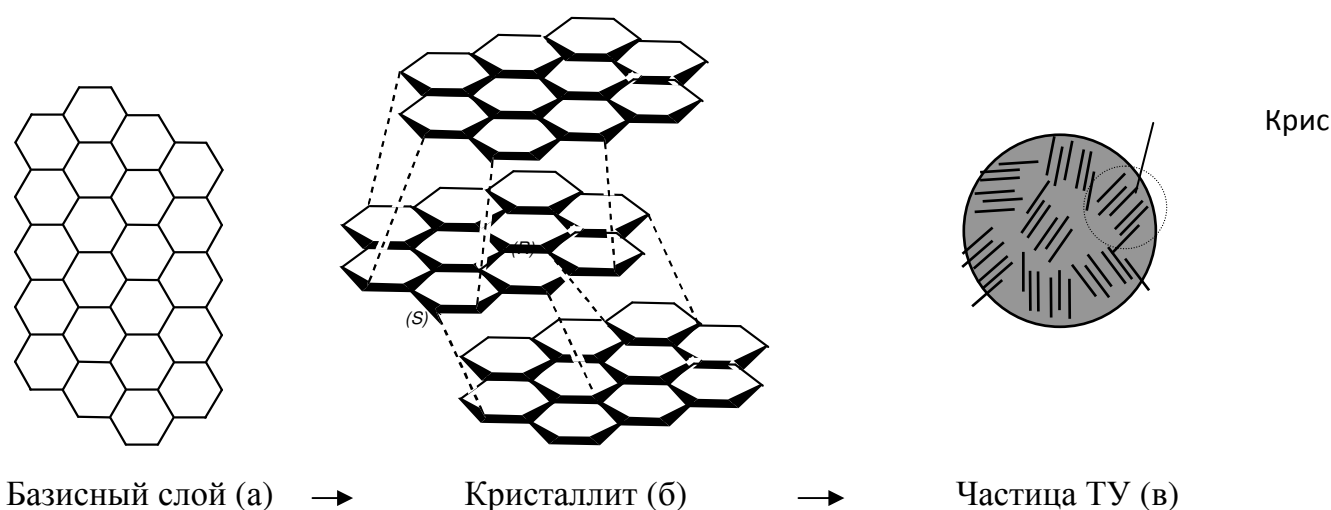


Рис. 2.1. Схематическое изображение частицы ТУ

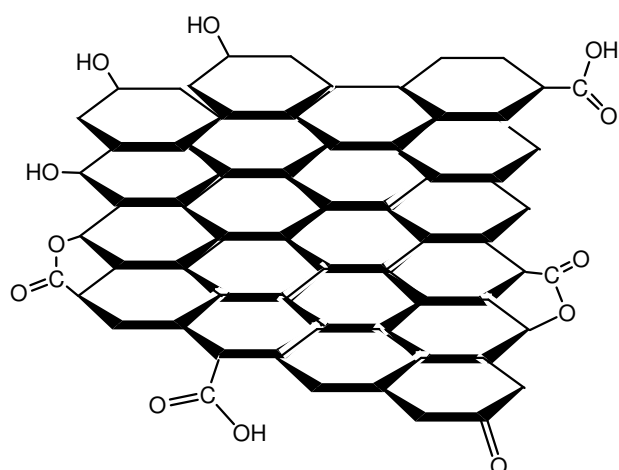


Рис. 2.2. Химия поверхности частицы углерода

Поверхность частиц ТУ неровная и состоит из небольших площадок и ребер. Таким образом, на поверхности частиц ТУ имеются выступы. Краевые атомы углерода в кристаллитах имеют менее трех соседей, их валентность

ненасыщенна полностью. Такие атомы насыщаются атомом водорода или углеводородными остатками сырья, с образованием функциональных групп. Поэтому на концах выступов на поверхности частицы ТУ образуются функциональные группы (фенольные, карбоксильные, кетонные и др.) (рис.2.2). По данным работы [3] на поверхности ТУ Н 220 концентрация функциональных групп составляет примерно 1-2 - $\text{COOH}/\text{нм}^2$ или 2-4 - $\text{OH}/\text{нм}^2$. Содержание кислорода определяет РН водной суспензии технического углерода.

Кристаллиты в частице ТУ так же связаны между собой или через ненасыщенные краевые атомы углерода, или через боковые цепи неорганизованного углерода (единичные слои), присутствующего в небольших количествах в частице ТУ. Связи эти довольно прочны и фиксируют взаимное расположение кристаллитов в частице, сложившееся в момент ее образования. Количество кристаллитов в частице определяет ее размер. Так, частицы технического углерода К-354 содержат 5-10 тыс. кристаллитов, а частица технического углерода Т-900 – несколько миллионов кристаллитов.

При производстве ТУ велика вероятность столкновения и срастания неполностью сформировавшихся частиц. Возможно срастание двух и более частиц, которые в дальнейшем покрываются уже общими для них слоями углерода. В результате таких процессов образуются очень прочные агрегаты, называемые первичными (рис.2.3 а,б,в). Возникающие между частицами химические связи «углерод-углерод» обуславливают высокую прочность первичных агрегатов. Количество элементарных частиц в агрегатах колеблется от 2-3 для низкоструктурных марок ТУ, до 200-600 - для высокоструктурных

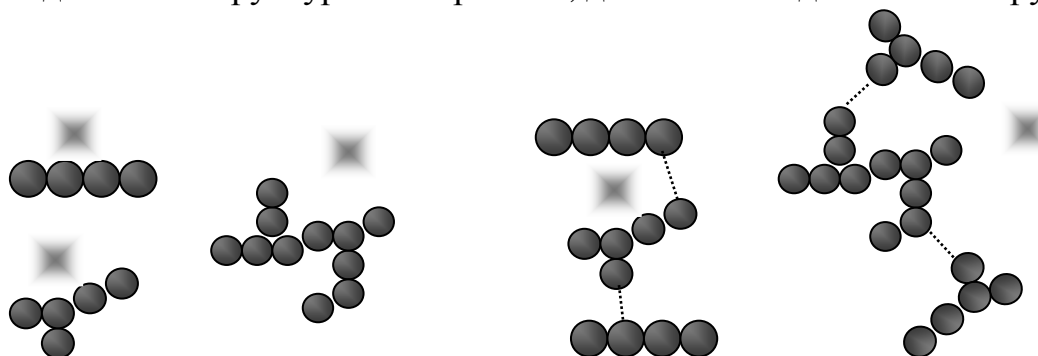


Рис.2.3. Схематическое изображение первичных и вторичных агрегатов технического углерода (а, б, в - первичные агрегаты; г, д – вторичные агрегаты)

В процессе грануляции ТУ или при изготовлении резиновых смесей идет лишь частичное разрушение первичных агрегатов. Первичные агрегаты способны к образованию менее прочных вторичных агрегатов (рис.2.3. г,д). Вторичные агрегаты легко разрушаются, например, при введении ТУ в резиновую смесь, но они так же легко возникают вновь при смешении, хранении и вулканизации. Более прочные вторичные агрегаты возникают у частиц ТУ с высокой степенью дисперсности, шероховатости и высокой энергией поверхности сажи.

2.3. Классификация технического углерода

2.3.1. Система классификации технического углерода в соответствии с ГОСТ 7885-86

Технический углерод (ТУ) классифицируют по способу производства и по характеристикам частиц (ГОСТ 7885-86). Маркировка ТУ включает буквенные и цифровые обозначения, например П-324. Способ производства обозначается буквой (К - канальный диффузионный, П – печной, Т – термический, А - ацетиленовый способ, С – специальный). Характеристики частиц ТУ – цифрами.

Значение цифр в маркировке ТУ следующее:

Первая цифра - класс среднего диаметра частиц, нм (1 нм = 10^{-9} м)	Вторая цифра - класс технического углерода по удельной адсорбционной поверхности (определяется по адсорбции азота), $\text{м}^2/\text{г}$	Третья цифра – класс структурности ТУ (показатель адсорбции дибутилфталата), $\text{см}^3/100$ г
0 - до 10	0 - 35	0 - до 50
1 - 10 - 19	1 - 35 – 70	1 - 50 - 70
2 - 19 - 25	2 - 70 – 90	2 - 70 - 80

3 - 25 - 30	3 - 90 – 110	3 - 80 - 90
4 - 30 - 39	4 - 110 – 130	4 - 90 - 105
5 - 39 - 48	5 - 130 – 160	5 – 105 -120
6 - 48 - 60	6 - 160 – 250	6 - 120 - 140
7 - 60 - 100	7 - 250 – 400	7 - 140 - 160
8 - 100 - 200	8 - 400 – 700	8 - 160 - 200
9 - более 200	9 - более 700	9 - более 200

В настоящее время классификация по ГОСТ 7885-86 вытесняется системой классификации по ASTM D 1765. Тем не менее, порядка 70% всего потребляемого в России технического углерода приходится на ТУ, выпускаемый по «старой» классификационной системе.

Наиболее используемые марки технического углерода приведены ниже.

В этом ряду усиливающая активность наполнителей убывает слева направо.

П-145	П-324	П-514	П-701	Т-900
П-245	К-334		П-702	
П-234	К-354		П-705	

2.3.2. Классификации технического углерода в соответствии с международной системой ASTM

Международная система классификации технического углерода основана на его свойствах и влиянии на свойства стандартных резиновых смесей и вулканизаторов. Она достаточно гибка и позволяет вносить новые типы технического углерода. Эта система классифицирует технический углерод по его влиянию на вулканизационные характеристики резин. Деление производится на группу «Н» («N») (с нормальной скоростью вулканизации) и группу «М» (медленно вулканизирующиеся). Кроме буквенных индексов система использует три цифры. Первая из них характеризует удельную поверхность технического углерода и диаметр частиц, вторая и третья являются показателями структурности.

Первой классификационной цифре соответствуют следующие средние диаметры и удельные адсорбционные поверхности по адсорбции йода (ASTM D 2516-68T):

<i>Классификационная цифра</i>	<i>Средний диаметр частиц, нм</i>	<i>Удельная адсорбционная поверхность (йодное число), м²/г</i>
1	11-19	140-155
2	20-25	115-130
3	26-30	85-110
4	31-39	75-85
5	40-48	50-75
6	49-60	40-50

Две вторые классификационные цифры характеризуют структурность ТУ:

<i>Классификационная цифра</i>	<i>Степень структурности</i>
10	1,0 - 1,5
15	1,5 – 2,0
20	2,0 – 2,5
25	2,5 – 3,0
30	3,0 – 3,5
35	3,5 – 4,0
40	4,0 – 4,5
45	4,5 - 5,0
И т.д.	и т.д.

В настоящее время в России выпускается большой ассортимент технического углерода марок «Н», предусмотренных техническими условиями 3841553-97 - «Углерод технический для производства резины». Указанные технические условия разработаны в соответствии с классификацией ASTM.

В таблице 2.1 приведены типичные физико-химические показатели ТУ марок «Н».

Таблица 2.1.

Физико-механические показатели ТУ марок «Н»

Марка техниче- ского углеро- да	Средний размер частиц, нм	Йодное число, м ² /г	Адсорбция ДБФ, 10 ⁻⁵ м ³ /кг	Адсорбция ДБФ сжатого образца, 10 ⁻⁵ м ³ /кг	Адсорбция ЦТАБ, 10 ³ м ² /кг	Адсорбция по БЭТ, 10 ³ м ² /кг	Насы- щенный вес, кг/м ³	Сила окраски, %
N 110	18	145	114	98	127	138	52	124
N 121	19	121	132	112	123	132	20	122
N 220	23	122	115	100	111	116	52	116
N 234	22	120	125	100	118	125	36	126
N 299	24	108	124	105	101	106	42	112
N 326	28	82	72	69	84	85	465	110
N 330	26	81	103	88	84	83	384	104
N 339	25	90	121	101	94	95	344	109
N 347	30	90	121	100	87	85	344	103
N 351	27	68	120	97	82	85	345	97
N 375	25	90	114	97	96	93	60	116

ДБФ – дибутилфталат,

Адсорбция по БЭТ – метод определения удельной адсорбционной поверхности по адсорбции азота (характеризует общую удельную поверхность частицы),

Адсорбция ЦТАБ – метод определения удельной адсорбционной поверхности по адсорбции поверхностно-активных веществ (характеризует внешнюю удельную адсорбционную поверхность).

2.4. Влияние классификационных характеристик технического углерода на основные свойства резин

В зависимости от того, как изменяются свойства резины при наполнении, наполнители делят на две большие группы: активные и инертные. Однако технический углерод точнее разделить на три группы: активный, полуактивный и малоактивный, поскольку совершенно инертных марок ТУ нет.

Усиливающее действие технического углерода определяется степенью и интенсивностью его взаимодействия с каучуком. Количественно оценить степень и интенсивность взаимодействия в системе полимер-наполнитель можно по доле связанного с наполнителем каучука (так называемого каучук-углеродного геля).

Степень и интенсивность взаимодействия между каучуком и ТУ в процессе смешения зависят от таких характеристик наполнителя, как дисперсность, структурность, удельная адсорбционность поверхность, а также от концентрации и типа активных центров и химических групп на поверхности. Кроме того, количество каучук-углеродного геля зависит от количества наполнителя и степени его диспергирования.

Таким образом, технологические свойства резиновых смесей (вязкость, пластичность и эластичность) и эксплуатационные характеристики резин (теплообразование, сопротивление раздиру, упруго-прочностные и динамические свойства, износостойкость и др.) находятся в непосредственной зависимости от количества каучук-углеродного геля, образующегося при смешении.

Различают два механизма совмещения каучука и ТУ: внедрение наполнителя в каучук и диспергирование наполнителя. Скорость внедрения и качество диспергирования зависят от удельной адсорбционной поверхности (преимущественно внешней адсорбции по ЦТАБ) и структурности технического углерода. Технический углерод с большой внешней поверхностью, так же как и с высоким уровнем структурности, медленнее внедряется и труднее диспергируется в каучуке. Оптимальный уровень диспергирования для высокодисперсных и высокоструктурных типов ТУ может быть достигнут при низком содержании масла и высоком содержании наполнителя. При этом существенно возрастает доля связанного с наполнителем каучука (каучук-углеродного геля).

Общий характер изменения основных технологических и эксплуатационных свойств резин в зависимости от дисперсности, структурности и удельной поверхности наполнителя следующий:

- с увеличением дисперсности и структурности вязкость резиновых смесей возрастает, а пластичность, находящаяся в обратной зависимости от вязкости, падает;
- эластическое восстановление и усадка при шприцевании уменьшаются при увеличении структурности технического углерода;
- чем выше дисперсность (или структурность), тем больше повышаются напряжения при удлинении, твердость вулканизатов и значительно понижается эластичность и относительное удлинение;
- с повышением структурности и удельной поверхности износостойкость резин повышается;
- сопротивление раздиру резин повышается с увеличением удельной поверхности и снижается с увеличением структурности;
- теплообразование зависит от величины удельной поверхности и, в меньшей степени, от структурности наполнителя. Чем меньше удельная поверхность, тем меньше теплообразование;
- стойкость к разрушению при многократной деформации зависит от многих факторов: режима испытания, содержания, дисперсности и структурности технического углерода.

В таблице 2.2. приведены обобщенные сведения об изменении основных свойств резин при введении технического углерода различной активности.

Следует также отметить, что природа активных центров и функциональных групп на поверхности частиц наполнителя, определяющая pH его водной суспензии, оказывает влияние на кинетику процесса вулканизации. Если наполнитель имеет кислую среду суспензии, в его присутствии будет происходить замедление процессов вулканизации; и, наоборот, наполнитель,

водная суспензия которого имеет щелочную среду, будет снижать стойкость к подвулканизации и ускорять процессы вулканизации.

2.4.1. Влияние технического углерода марок «Н» на свойства вулканизатов

Анализ результатов испытаний протекторных резин на основе комбинации каучуков НК + СКД (60:40), содержащих технический углерод марок «Н», показывает, что существенной зависимости прочности при растяжении и усталостной выносливости от свойств ТУ известных марок «Н» не наблюдается. В таблице 2.3 приведены свойства резин, содержащих наполнители марок «Н».

Как следует из данных таблицы 2.3., протекторные резины с техническим углеродом Н 121 и Н 234 характеризуются самым высоким теплообразованием, а с Н 330 и Н 351 – самым низким. Эластичность резин зависит, главным образом, от удельной поверхности технического углерода. Однако при очень высокой удельной поверхности, начиная с марки Н 220, наибольшее влияние оказывает структурность. Усталостная выносливость при многократном растяжении наибольшая при использовании ТУ со средней величиной удельной поверхности и структурности (Н 375). Износостойкость возрастает с увеличением удельной поверхности технического углерода марок Н.

Области применения технического углерода марок «Н» в производстве шинных резин и характер оказываемого им влияния на свойства резиновых смесей и вулканизатов представлены в таблице 2.4. Технический углерод марок Н 110, Н 121, Н 220, Н 234, Н 299, Н 339, Н 347, Н 375, Н 326, Н 330 является активным, а Н 550, Н 650, Н 660 – полуактивным.

Таблица 2.2.

Изменение свойств резин при наполнении техническим углеродом

<i>Свойства</i>	<i>Характер изменения свойств в зависимости от активности наполнителя</i>		
	<i>Активный</i>	<i>Полуактивный</i>	<i>Малоактивные</i>
1	2	3	4
<i>Свойства резиновых смесей:</i>			
<i>вязкость и жесткость</i>	Значительно возрастают	Возрастают, но в меньшей степени, чем при использовании активных наполнителей	Увеличиваются незначительно
<i>пластичность</i>	Уменьшается	Уменьшается	Уменьшается
<i>эластическое восстановление и усадка при шприцевании</i>	Уменьшаются	Уменьшаются	Уменьшаются
<i>эластической турбулентности</i>	Возможность возникновения этого явления уменьшается	Уменьшается	Уменьшается
<i>каркасность</i>	Возрастает	Возрастает	Возрастает
<i>клейкость</i>	Уменьшается	Уменьшается	Уменьшается
<i>Свойства вулканизатов:</i>			
<i>условная прочность при растяжении</i>	У некристаллизующихся каучуков возрастает	Возрастает в меньшей степени, чем при использовании активных наполнителей	У резин на основе некристаллизующихся каучуков незначительно возрастает
<i>напряжения при удлинении</i>	У всех типов каучуков возрастают	Возрастают в меньшей степени	Незначительно возрастают
<i>сопротивление раздиру</i>	Возрастает	Возрастает в меньшей степени	Незначительно возрастает
<i>эластичность и относительное удлинение</i>	Уменьшаются	Уменьшаются, но в меньшей степени, чем при использовании активных наполнителей	Незначительно снижаются
<i>твердость</i>	Увеличивается	Увеличивается, но в меньшей степени, чем при использовании активных наполнителей	Незначительно возрастает

<i>износостойкость</i>	Увеличивается	Увеличивается, но в меньшей степени, чем при использовании активных наполнителей	Незначительно возрастает
<i>теплообразование при многократных деформациях</i>	Увеличивается	Увеличиваются, но в меньшей степени, чем при использовании активных наполнителей	Не изменяется или незначительно возрастает

Таблица 2.3.

Механические свойства протекторных резин на основе комбинации каучуков НК + СКД (60:40), содержащих технический углерод марок «Н»

<i>Механические показатели</i>	<i>Марка технического углерода</i>									
	110	121	234	220	299	375	339	347	330	351
Связанный каучук, %	2,6	9,4	4,6	9,2	3,4	1,4	1,2	8,2	5,8	7,2
Эластичность по отскоку, %	1,0	0,0	1,0	2,0	3,1	3,1	3,6	4,6	5,6	6,2
Теплообразование, °С	2,8	6,7	4,7	1,5	1,7	9,7	0,6	0,7	5,0	5,0
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	,3	0,4	0,1	,4	0,6	,9	1,7	1,0	,2	1,0
Условная прочность при растяжении, МПа	2,8	3,2	2,5	2,3	1,7	2,6	2,0	1,7	1,4	0,5
Относительное удлинение, %	00	40	40	60	70	50	00	10	60	00
Энергия раздира, кДж/м ²	3,6	7,7	8,1	6,5	5,1	1,9	5,1	3,6	2,2	4,9
Усталостная выносливость при многократном изгибе, тыс. цикл.	89	82	55	41	63	66	75	88	69	24

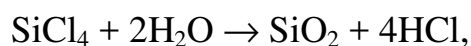
Таблица 2.4.

Марка техуглерода	Влияние на свойства резины	Область применения
Н 110, Н 121	Высокое сопротивление истиранию	Протектора для специальных шин, авиашин, спортивных и вседорожных шин.
Н 220, Н 234	Высокое сопротивление истиранию, высокая технологичность	Протектора высокоскоростных легковых и ЦМК (цельнометаллокордных) шин
Н 299 Н 339, Н 347, Н 375	Хорошее сопротивление истиранию, отличная технологичность	Протектора легковых и грузовых шин «Р» и «Д», сельхоз- и крупногабаритных шин
Н 326, Н 330	Низкий модуль, хорошее сопротивление раздиру, хорошая усталостная выносливость, хорошее сопротивление разрастанию пореза	Резины для брекера, каркаса легковых и грузовых шин «Р», резиновые прослойки и профилированные детали.
Н 550, Н 650, Н 660	Высокий модуль, высокая твердость, низкая усадка, хорошая шприцуемость	Резины для брекера, каркаса легковых и грузовых шин «Д», сельхозшин, резиновые прослойки для внутренних слоев шин

3. Коллоидная кремнекислота.

Способы получения и строение частиц коллоидной кремнекислоты

Коллоидная кремнекислота (или высокодисперсный диоксид кремния, или кремнезем, или белая сажа) получается разложением четыреххлористого кремния в среде перегонки пара при температуре выше 1000 °С (пирогенный процесс):



или мокрым способом – осаждением оксида кремния из раствора силиката натрия двуокисью углерода либо водными растворами кислот, например, серной.

Частицы коллоидной кремнекислоты состоят из аморфного SiO_2 . Поверхность частиц коллоидной кремнекислоты относительно ровная, но

пористая, функциональные группы, как правило, силоксановые и силанольные, хаотично распределены на поверхности. Пory доступны молекулам азота и других инертных газов и не доступны более крупным молекулам (таким как фенол и, тем более, макромолекулам полимера). Следовательно «внутренняя» поверхность, т.е. поверхность стенок пор, не является характеристикой активности наполнителя. Различия между общей и внутренней удельной поверхностью могут быть весьма значительны (до 30%).

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

Пирогенетические кремнеземы отличаются высокой чистотой, однородностью, дисперсностью, практически не содержат «связанной» воды в своём составе (безводные кремнеземы). На поверхности частиц таких кремнезёмов присутствуют преимущественно изолированные гидроксильные группы (около 40 % силанольных групп) (рис. 3.1, а), которые не способны вступать в реакции конденсации между собой с выделением воды. Внутренние силанольные группы (остальные 60 % силанольных групп кремнезёма) расположены внутри решетки и стабильны вплоть до 500 °С.

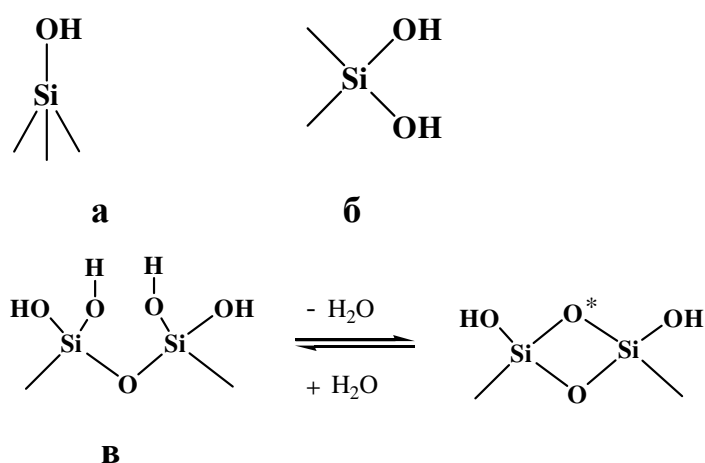


Рис.3.1. Типы гидроксидов на кремнеземе и реакция конденсации соседних гидроксидов

Осажденные кремнеземы (гидратированные кремнеземы) характеризуются меньшей удельной адсорбционной поверхностью и содержат «связанную» воду. Поверхность осажденных кремнезёмов практически сплошь покрыта парными гидроксидными группами, находящимися на одном атоме кремния (рис.3.1, б). Такие гидроксильные группы при нагревании могут реагировать с гидроксильными группами на соседнем атоме кремния с выделением воды (рис.3.1, в).

Пирогенетические и, особенно, осажденные кремнеземы, имея гидрофильную природу, активно адсорбируют влагу из окружающей среды. Адсорбционная молекулярная вода связывается с поверхностью частиц кремнезема посредством водородных связей (рис. 3.2.). Десорбция молекулярной воды с поверхности кремнезема начинается уже при смешении.

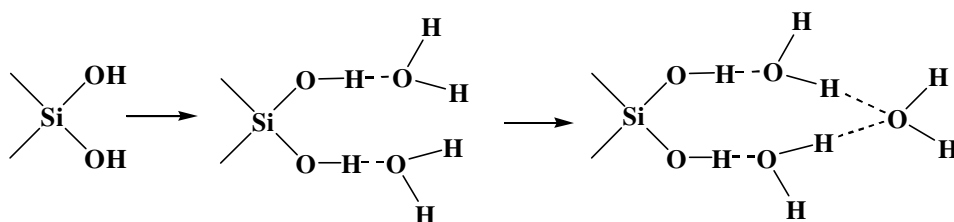


Рис. 3.2. Схема образования водородных связей между макромолекулами воды и поверхностью кремнезем.

3.1. Классификация коллоидной кремнекислоты

В России применяется следующая классификация кремнезёмов:

- *Белые сажки* (марки БС -100, БС-120, БС-150 и др.) – кремнеземы, получаемые мокрым способом;
- *Аэросилы* (марки А-175, А-370, Россил 175) – кремнеземы, получаемые пирогенным способом.

Цифры в классификации кремнезёмов обозначают величину удельной адсорбционной поверхности (по адсорбции фенола, м²/г). Эта величина, прежде всего, характеризует внешнюю поверхность наполнителя.

В мире гидратированные кремнезёмы распределяют по четырем классам активности, в зависимости от диаметра их частицы:

<i>Класс</i>	<i>Диаметр, нм</i>	<i>Торговая марка</i>	<i>Характеристики</i>
HS-100	11-19	Вулкасил S, Зеосил Р45, Ультрасил VN 3	Наиболее активные наполнители
HS-200	20-25	Хайсил 210, Хайсил 215, Вулкасил С	Наполнители средней активности
HS-300	26-30	Ультрасил VN 2	
HS-400	31-39	Хайсил ЕР	Малоактивные наполнители

HS (hydrated silica)- гидратированный кремнезём, первая цифра - класс по размеру частиц, остальные две цифры пока не характеризуют какой-либо параметр, так как полная классификация еще не разработана.

Усиливающая активность кремнезёма возрастает с уменьшением размера его частиц. Отечественная белая сажа БС-120 имеет средний диаметр частиц 19-27 нм и близка к типу *HS-200*.

Для более высокодисперсных марок кремнезёмов, независимо от того, каким способом они получены, применяют классификационную аббревиатуру **HDS (*High Dispersion Silica*)**.

3.2. Взаимодействие эластомера и коллоидной кремнекислоты

Коллоидная кремнекислота является более полярным наполнителем по сравнению с техуглеродом. Поэтому она лучше взаимодействует с полярными полимерами. В каучуках общего назначения взаимодействие кремнезёма и каучука меньше, чем в случае с техническим углеродом. В таких каучуках частицы кремнекислоты, прежде всего, взаимодействуют между собой, образуя прочные агломераты. Это приводит к тому, что при введении кремнекислотных

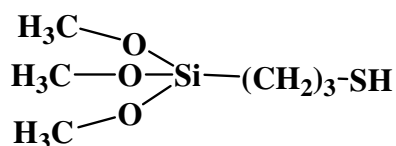
наполнителей в резиновые смеси на основе неполярных каучуков наблюдается значительное увеличение вязкости смесей при незначительных степенях наполнения, и сам кремнезем плохо распределяется в объеме смеси.

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

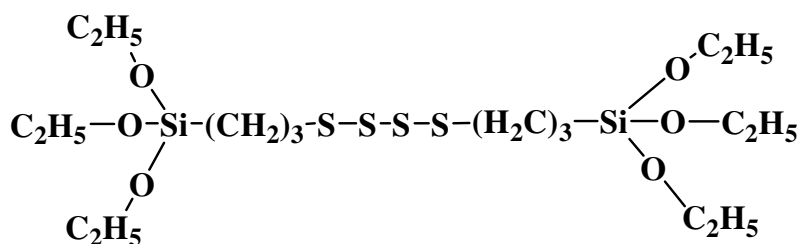
Применение кремнекислоты совместно с модифицирующими веществами (их также называют «связующими агентами») позволяет изменить характер взаимодействия кремнекислотного наполнителя с полимером. При этом повышается взаимодействие «кремнекислота-полимер» и улучшаются свойства вулканизатов.

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

1. 3-меркаптопропилтриметоксисилан (MPS-M)



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



Механизм взаимодействия органосилана, на примере TESPT, с поверхностью частицы кремнезема и последующей совулканизации модифицированной частицы с каучуком представлен на схеме (рис.3.3).

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

По окончании процесса гидрофобизирования поверхности кремнезема активные для вулканизации тетрасульфидные группы Si-69 атакуют каучуковую матрицу. Цель второй реакции – расщепление тетрасульфидного мостика и последующая реакция образовавшихся осколков с каучуком.

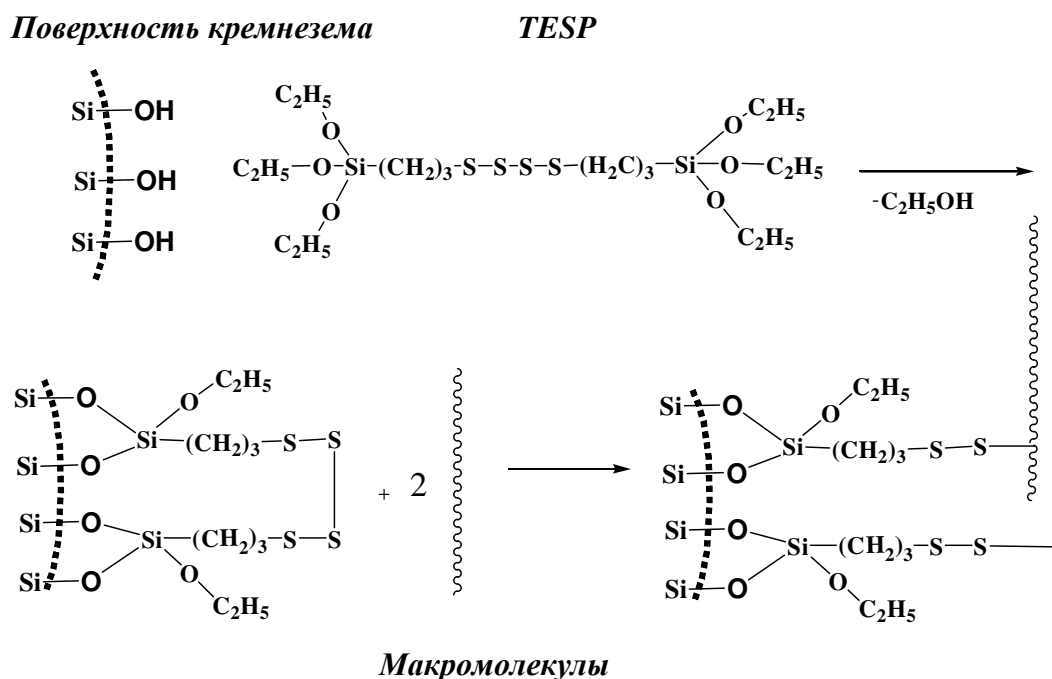


Рис.3.3. Схема модификации белой сажи органосиланом (TESP) и реакция совулканизации модифицированной частицы кремнезема с каучуком

Структура вулканизационной сетки, получающейся при сшивании с помощью TESP (Si-69), коренным образом отличается от структуры, которая образуется при применении обычных вулканизующих агентов (сера с ускорителем, перекиси, тиурамы). При вулканизации обычными вулканизующими агентами химические связи между макромолекулами каучука

образуются преимущественно внутри эластомерной матрицы. При применении силановых сшивающих агентов имеет место не сшивание «каучук-каучук» в среде эластомерной матрицы, а взаимодействие «каучук – наполнитель». Частица кремнезема выступает как «множественный» центр сшивания. Структура такой сетки представлена на рис.3.4.

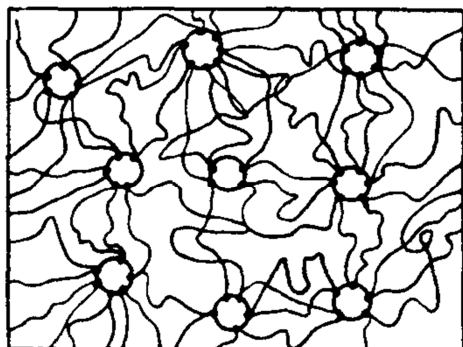


Рис.3.4. Структура сетки бессерного вулканизата, наполненного белой сажей + TESP

3.3. Влияние коллоидной кремнекислоты на технологические и эксплуатационные свойства резин. Области применения коллоидной кремнекислоты

3.3.1. Немодифицированная кремнекислота

Влияние на свойства резиновых смесей и вулканизатов.

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

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

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

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

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

Применение немодифицированных кремнеземов

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

Вулканизаты с кремнеземом в качестве усиливающего наполнителя по свойствам уступают вулканизатам с активным техническим углеродом. Использование смеси технического углерода и кремнезема позволяет повысить сопротивление расслаиванию, раздиру и выкрашиванию элементов протектора. Так, добавление 10-25 мас.ч. кремнезема в резиновые смеси, содержащие технический углерод, позволяет улучшить сопротивление протекторных резин

механическим повреждениям и повышает коэффициент сцепления протектора с дорожным покрытием. Однако увеличение сопротивления скольжению (т.е. повышение коэффициента сцепления) сопровождается снижением износостойкости, особенно при высоких степенях наполнения.

Пирогенетические кремнеземы применяются в качестве усиливающего наполнителя в резинах на основе силоксановых каучуков.

3.3.2. Модифицированная кремнекислота

Влияние на свойства резиновых смесей и вулканизатов

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

Как было показано в п. 3.2., органосиланы, адсорбируясь и взаимодействуя с поверхностью кремнекислоты, способствуют повышению каучукофилности ее частиц. Адсорбция органических веществ существенно улучшает смачивание наполнителя каучуком и диспергируемость кремнезема. Гидрофобизирование поверхности кремнезема ведет к резкому понижению вязкости резиновых смесей по Муни. При этом, значения вязкости имеют тот же порядок, что и при применении высокоактивных типов технического углерода.

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

- хорошими технологическими свойствами,
- высокой стойкостью к реверсии;
- высоким пределом прочности при разрыве;
- высокой прочностью при раздире;
- высокой твердостью по Шору;
- высокой эластичностью;
- низким теплообразованием;
- хорошими динамическими свойствами;
- низкой деформацией при сжатии;
- низким сопротивлением качению и повышенным сцеплением с мокрой дорогой (что важно для протекторных резин зимних шин);
- превосходной стойкостью к старению в атмосфере горячего воздуха и незначительном разрастании трещин после старения.

Применение модифицированных кремнеземов.

Модифицированные Si – 69 кремнекислотные наполнители применяют:

- в боковине легковых шин, частично заменяя (до 50%) полуактивный технический углерод N-550. При этом снижается теплообразование, увеличивается разрывная прочность, повышается стойкость к тепловому старению. Применение белых саж типа HS-200, HS-300 позволяет повысить адгезию к корду при полном исключении технического углерода;
- в протекторе грузовых и легковых шин, заменяя до 50 % активного технического углерода Н-220. Отмечается снижение теплообразования и повышение сопротивления разрастанию трещин, без ухудшения износостойкости.

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

Самый значительный эффект частичного замещения активного технического углерода высокоактивным кремнеземом, модифицированным Si-69, – *уменьшение гистерезиса*. Другой важный момент – *значительное повышение сопротивления раздиру и выкрашиванию элементов протектора и увеличение сопротивления старению*. Система «коллоидная кремнекислота/силан» также позволяет *снизить сопротивление качению протекторных резин, при сохранении сцепных характеристик и достаточно высокой износостойкости*. Такое сочетание свойств у протекторных резин позволяет снизить потери на качение покрышки в целом и, тем самым, повысить топливную экономичность автомобиля. Покрышки, имеющие меньшие потери на качение, называют «зелеными» шинами. При оптимальном построении рецептуры резин, модифицированные кремнеземы позволяют уменьшить сопротивление качению на 9%, а при правильном подборе вулканизирующей группы и на 30%, при сохранении уровня сцепления с мокрой дорогой и при минимальных потерях износостойкости.

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

4. Механизм усиления резин при наполнении тонкодисперсными углеродными, минеральными и органическими наполнителями

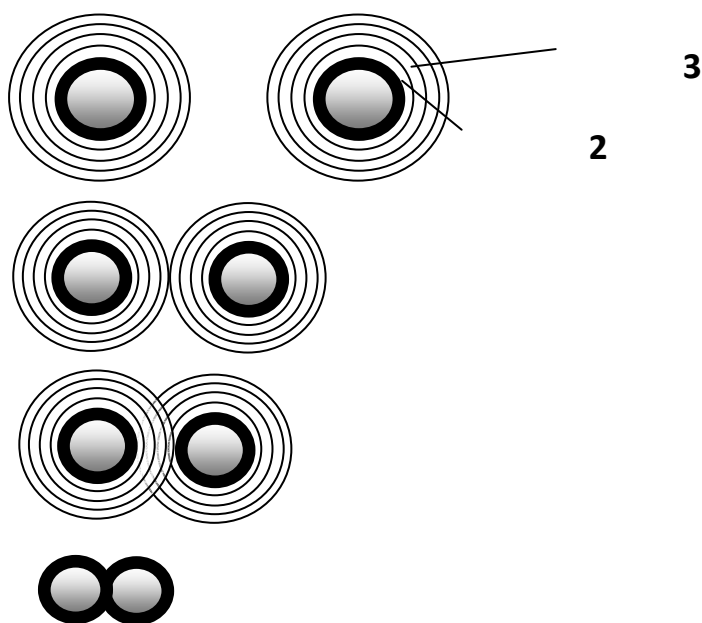
Причину многократного повышения прочности резин при наполнении наиболее убедительно объясняет гипотеза о том, что вулканизационная сетка, макромолекулы которой принимают участие в образовании углерод-каучукового геля, при действии растягивающих напряжений натянута более равномерно, чем вулканизационная сетка в отсутствии частиц наполнителя.

При этом уменьшается вероятность образования очагов перенапряжений и макромолекулы способны выдерживать большую разрывную нагрузку.

Среди многочисленных факторов, обуславливающих равномерность распределения наполнителя в объеме эластомера и эффект усиления резин, наиболее существенными являются:

- гидродинамический и объемный эффекты;
- межфазное взаимодействие «каучук-наполнитель» и «наполнитель-наполнитель»;
- структурные параметры вулканизационной сетки;
- химический состав и структура макромолекул каучука.

Ранее наполненную резину представляли в виде двухэлементной (двухфазной) модели «каучук-наполнитель». Однако эта модель не позволяла описать упругость резин в области больших и предельных деформаций и ограничивалась адсорбционной активностью наполнителя в пределах сравнительно небольших его концентраций.



Более реалистичной для описания упругих и высокоэластических свойств наполненных резин является трехэлементная модель, включающая третий элемент структуры: область перехода от стеклообразного каучука, находящегося на

поверхности наполнителя («жесткий» каучук), к каучуку с ограниченной подвижностью («полужесткий» каучук) и далее к каучуку, подвижность молекулярных цепей которого не зависит от влияния наполнителя. На рис.4.1. (I) представлена схема частицы наполнителя со слоями каучука.

Рис. 4.1. Стадии образования коллоидно-химических структур в эластичной фазе саженарезанных резин с увеличением степени наполнения:

- 1- частица наполнителя (или агрегат из частиц);
- 2- «жесткий» каучук;
- 3- «полужесткий» каучук.

Образование третьего элемента системы, т.е. «жесткого» и «полужесткого» каучука связано с межфазным взаимодействием на границе наполнитель – полимер, ограничивающим возможность изменения конформаций макромолекул и характера их упаковки у поверхности наполнителя. Участки макромолекул (статистические сегменты), непосредственно контактирующие с поверхностью наполнителя, находятся в псевдостеклообразном состоянии. Кроме того, слой «жесткого» каучука содержит макромолекулы, химически связанные с поверхностью частицы наполнителя. По мере удаления от поверхности наполнителя модуль каучуковой матрицы падает и достигает уровня ненаполненного эластомера.

Представленная трехэлементная модель описывает наполненные резины как коллоидно-химические системы и позволяет объяснить эффект усиления с позиции образования суперсетки коагуляционных структур, что отсутствует в двухэлементной модели.

Рассмотрим динамику образования коагуляционных структур в зависимости от степени наполнения. Так, частицы или агрегаты наполнителя могут находиться в эластомерной матрице изолировано друг от друга или образовывать коагуляционные структуры. Схема стадий образования коллоидно-химических структур в зависимости от степени наполнения представлена на рис.4.1. При невысокой степени наполнения частицы наполнителя, окруженные слоями «жесткого» и «полужесткого» каучука, изолированы друг от друга (рис.4.1.,I). По мере увеличения степени наполнения частицы приближаются друг к другу и соприкасаются периферийными слоями «полужесткого каучука» (II), затем области «полужесткого каучука перекрываются» (III) и при высокой степени наполнения соприкасаются слоями

«жесткого каучука» (IV), образуя каркасную суперсетку. По принятой в коллоидной химии терминологии образование суперсетки можно отнести к образованию коагуляционных структур.

Трехэлементная модель позволяет объяснить зависимость изменения свойств резин от степени наполнения, в том числе и при высокой степени наполнения, и дисперсности наполнителя. Зависимость модуля упругости резин и упругости каучуковой фазы от α (где α - степень наполнения) типична практически для всех каучуков и имеет два линейных участка: в области малых α упругость увеличивается незначительно, после достижения $\alpha=\alpha_{кр}$, когда происходит соприкосновение периферийных областей «полужесткого» каучука, интенсивность увеличения упругости резко возрастает (рис.4.2.)

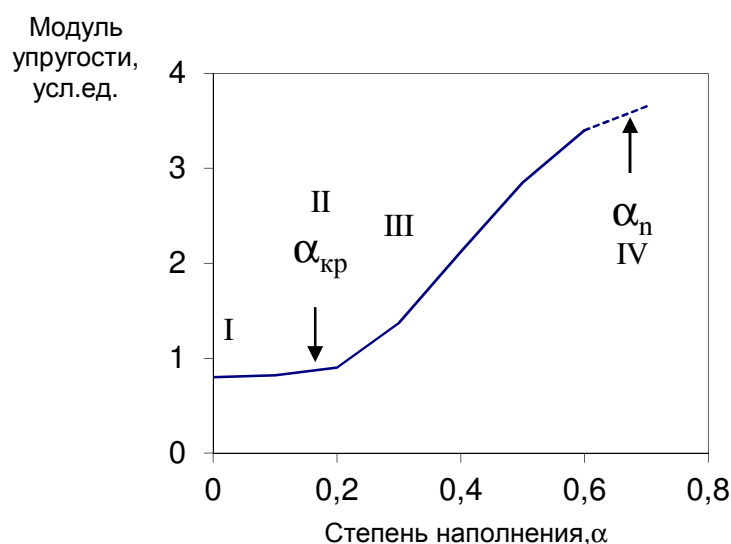


Рис. 4.2. Обобщенная зависимость модуля упругости резин от степени наполнения при $d=\text{const}$ и $M_c^{-1}=\text{const}$ (отрезок, отсекаемый на оси ординат, характеризует упругость ненаполненной резины)

Верхний предел упругости достигается, когда большая часть каучука переходит в «жесткое» состояние при $\alpha_n=0,5-0,7$.

Значительное увеличение упругости резины после $\alpha_{кр}$ происходит вследствие соприкосновения периферийных областей «полужесткого» каучука, приводящего к увеличению плотности пространственной сетки, состоящей из каучука с ограниченной подвижностью. На участке III при $\alpha>\alpha_{кр}$ происходит дальнейшее взаимопроникновение участков макромолекул «полужесткого» каучука, и упругость резин интенсивно увеличивается по линейной

зависимости от α . Толщина и объем «жесткого» каучука на участке IV достигают предельной величины α_n , и в этой точке происходит соприкосновение оболочек «жесткого» каучука.

Аналогичный характер имеет изменение упругости резин при увеличении дисперсности (d^{-1}) частиц углеродных и синтетических минеральных (SiO_2) и некоторых минеральных (например, бентонит) наполнителей.

Обобщенная зависимость модуля упругости от дисперсности частиц наполнителя (d^{-1}) для резин на основе различных каучуков и марок технического углерода и белых саж при $\phi = \text{const}$ (ϕ -объемная доля наполнителя) и $M_c^{-1} = \text{const}$ (M_c^{-1} – средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между узлами вулканизационной сетки) приведена на рис.4.3.

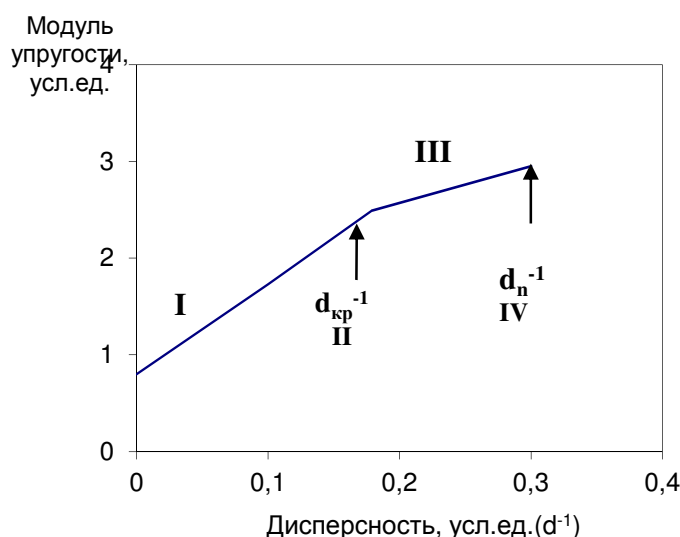


Рис.4.3. Обобщенная зависимость модуля упругости резин от дисперсности наполнителя (d^{-1}) при $\phi = \text{const}$ и $M_c^{-1} = \text{const}$ (отрезок, отсекаемый на оси ординат, характеризует упругость ненаполненной резины)

На участке I наблюдается монотонное достаточно интенсивное увеличение упругости по причине постоянного повышения содержания «жесткого» и «полужесткого» каучука и недеформируемой фазы наполнителя при увеличении его дисперсности. В точке перегиба кривой II при $d_{кр}^{-1}$ происходит соприкосновение периферийных областей «полужесткого» каучука. Затем, когда происходит взаимодиффузия сегментов макромолекул (участок III) из областей «полужесткого» каучука, интенсивность увеличения модуля упругости снижается. Такое явление, очевидно, обусловлено тем, что

вклад взаимодействия в увеличение модуля не столь значителен, как происходящий на первом участке процесс образования «жестких» и «полужестких» оболочек каучука.

При предельной дисперсности частиц (d_n^{-1}) происходит контакт оболочек «жесткого» каучука (участок IV), что приводит к потере эластичности и хрупкому разрушению резин при малых деформациях.

Таким образом, мы рассмотрели изменение упругости резин в зависимости от степени наполнения и дисперсности наполнителя. Теперь рассмотрим закономерности изменения прочности резины при приложении к ней больших растягивающих деформаций в зависимости от степени наполнения и дисперсности наполнителя.

Истинная прочность (σ_n) и напряжения при заданных удлинениях (σ_ϵ) резины, основными компонентами которой являются каучук и наполнитель, в зависимости от ϕ (ϕ -объемное содержание наполнителя) описываются закономерностями, характерными для классических коллоидно-химических систем. Так, при малых степенях наполнения наблюдается интенсивное, близкое к линейному увеличение σ_n и σ_ϵ до точки или узкого плато при критической степени наполнения ($\phi_{кр}$) (рис.4.4). Затем, после обращения фаз, когда образуется суперсетка коагуляционных структур, наблюдается линейное падение истинной прочности (см. рис.4.4), тогда как σ_ϵ продолжает возрастать (на рис.4.4. это не показано). Значение $\phi_{кр}$ соответствует оптимуму наполнения. При критической концентрации наполнителя истинная прочность резины достигает максимальных величин.

Пик или плато зависимости прочности от ϕ указывает на то, что в этой области сосуществуют две взаимосвязанные сетки, состоящие из эластичных и коагуляционных структур каучука. Эти структуры, называемые по принятой в коллоидной химии терминологии «инверсионными», не имеют четкой границы, и переход от каучука с ограниченной подвижностью к высокоэластическому имеет диффузный характер.

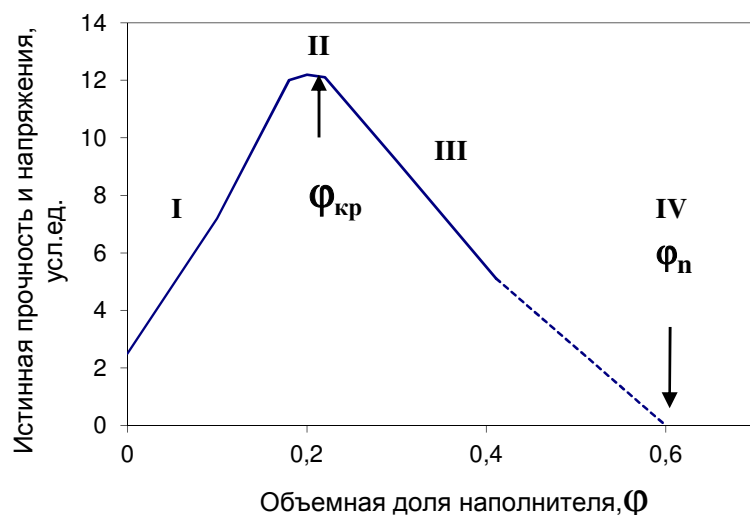


Рис. 4.4. Обобщенная зависимость истинной прочности (σ_n) и напряжений при заданных удлинениях (σ_e , левая ветвь на кривой до $\phi_{кр}$) резин на основе некристаллизующихся каучуков от объемной доли наполнителя (ϕ)

После обращения фаз при высокой концентрации наполнителя прочность зависит, главным образом, от прочности суперсетки, образованной коагуляционными структурами «полужесткого» каучука, обуславливающей снижение способности молекулярных цепей к ориентации, что приводит к падению σ_n . При экстраполяции нисходящей ветви зависимости σ_n от ϕ на оси абсцисс отсекается отрезок, численно равный предельной упаковке частиц наполнителя - ϕ_n (ϕ_n - объемное содержание наполнителя, при котором достигается предельная упаковка частиц наполнителя). Прочность резин приближается к нулю, когда ϕ становится равным ϕ_n .

Найденные значения ϕ_n для различных каучуков (БСК, НК, БК, цис-ПБ) и типов наполнителя находятся в диапазоне 0,50-0,73, что хорошо согласуется с рассчитанными теоретически значениями.

В области оптимального наполнения увеличение дисперсности частиц наполнителя приводит к линейному увеличению истинной прочности и напряжений резины.

Наличие стеклообразного каучука («жесткого») в наполненных активным наполнителем резинах исключает возможность скольжения участков цепей по поверхности наполнителя и, как следствие, отслоение каучука на межфазной границе. Очевидно, что в наполненных углеродными и минеральными

наполнителями резинах реализуется специфический механизм диссипации перенапряжений, связанный с разрывом части хемосорбционных связей в зоне контакта полимер-наполнитель. Это приводит в предразрывном состоянии к высокой степени ориентации молекулярных цепей при деформировании резин. Основной, доминирующей причиной ориентации цепей является их скольжение друг относительно друга в переходной зоне от стеклообразного каучука к каучуку, находящемуся в высокоэластическом состоянии.

В резинах, содержащих неактивные и малоактивные углеродные и минеральные наполнители, межфазное взаимодействие связано с образованием слабых адсорбционных физических связей. В этих резинах реализуется механизм скольжения молекулярных цепей по поверхности наполнителя, так как физические связи разрушаются при небольших деформациях образца. Возникающие перенапряжения ослабляются за счет разрыва связей основных валентностей (макромолекулярных, сульфидных), что приводит к потере целостности образца.

5. Минеральные и органические наполнители для резин

К *активным минеральным* наполнителям, кроме коллоидной кремнекислоты, относятся силикаты металлов (главным образом Al и Ca), а также для некоторых типов каучуков (бутадиеновых и бутадиен-стирольных) активированный мел. К *активным органическим* наполнителям относятся лигнин и синтетические полимеры. Остальные минеральные неорганические продукты происхождения (мел, каолин, тальк) в своем большинстве являются инертными наполнителями.

5.1. Минеральные наполнители природного происхождения

Мел (CaCO_3)

Влияние на технологические свойства резиновых смесей

Резиновые смеси характеризуются хорошей каландруемостью, шприцуемостью, имеют гладкую поверхность, легко заполняют формы.

Влияние на физико-механические свойства резин

Прочностные и эластические свойства резин с увеличением содержания мела ухудшаются, незначительно увеличивается твердость. В резинах на основе некристаллизующихся каучуков мел не оказывает усиливающего действия.

Применение

Применяется совместно с техническим углеродом при производстве различных технических изделий в кабельной промышленности, а также при производстве цветных резиновых изделий на основе синтетических каучуков.

Каолин (алюмосиликат общей формулы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Влияние на технологические свойства резиновых смесей

Повышает вязкость резиновых смесей, увеличивает каркасность, снижает усадку. Из-за анизотропного размера частиц (частицы имеют иглоподобный вид) резиновые смеси обладают анизотропией свойств в направлении формования (каландрования, шприцевания).

Влияние на физико-механические свойства резин

Вулканизаты также характеризуются анизотропией свойств из-за ориентации частиц наполнителя вдоль оси формования. Каолин в количестве 20-30 мас.ч. оказывает некоторое усиливающее действие на свойства резин. Повышается твердость резин, напряжения при удлинении, сопротивление истиранию, сопротивление разрушению при многократных деформациях. Однако резины с каолином вследствие анизотропии свойств обладают плохим сопротивлением раздиру. Каолин придает резинам масло-, бензостойкость и кислотостойкость, повышает диэлектрические показатели.

Применение

Каолин широко применяется в резинах для производства различных резино-технических изделий и шинных резинах. В качестве наполнителя латексных смесей для придания определенной вязкости. В качестве

антиадгезива при сухом опудривании листов резиновых смесей и как компонент антиадгезионных суспензий.

Бентонит (алюмосиликат общей формулы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

На технологические свойства резиновых смесей и физико-механические свойства резин оказывает действие аналогичное каолину.

Частицы бентонита имеют пластинчатую форму, поэтому, свойства резиновых смесей и вулканизатов анизотропны.

Применение

Применение бентонита в латексных смесях способствует созданию тиксотропных структур, что препятствует оседанию ингредиентов и несколько увеличивает вязкость латексных смесей. Бентонит обладает некоторым усиливающим действием.

Диатомит (инфузорная земля, кизельгурт, содержит до 83% - SiO_2 и примеси: Al_2O_3 , MgO , H_2O , Fe_2O_3)

Дешевый наполнитель, обеспечивающий хорошие технологические свойства, повышающий каркасность и снижающий усадку. Обладает некоторым усиливающим действием, повышает напряжения при удлинении и твердость резин.

Барит (основное вещества сульфат бария BaSO_4)

В резиновой промышленности природный барит применяется как инертный химически стойкий наполнитель для кислото- и щелочестойких резин.

Тальк (основное вещество силикат магния общей формулы $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Тальк имеет чешуйчатую форму частиц, поэтому придает резинам сильную анизотропию свойств.

Тальк применяется как наполнитель для придания вулканизатам высоких электроизоляционных и теплоизоляционных показателей, а также в качестве антиадгезива для предотвращения слипания листов резиновых смесей.

Пемза (имеет волокнистую пористую структуру, основные вещества: кремнезем - до 80 % и щелочно-земельные металлы - до 15%)

Применяется как наполнитель в эбонитовых и мягких резинах, которые должны быть хорошими диэлектриками.

5.2. Синтетические минеральные наполнители

Оксид магния (жженая магнезия)

Применяется как неорганический ускоритель вулканизации в эбонитовых смесях, как вулканизирующий агент в резиновых смесях на основе полихлоропренового каучука.

Плохо смешивается с каучуком из-за плохого смачивания и малой насыпной плотности.

Проявляет слабое усиливающее действие в резинах на основе углеводородных каучуков. Повышает напряжения при удлинении, твердость и прочностные свойства. Снижает теплообразование в резинах при многократных деформациях.

Оксид цинка (белила цинковые)

Оксид цинка является активатором вулканизации, усиливающим наполнителем для натурального каучука, вулканизирующим агентом для полихлоропрена и тиоколов, белым красителем и теплопроводящим наполнителем для резин (в дозировках 10-30 мас. ч.) из всех видов каучуков, снижающим теплообразование при многократных деформациях.

5.3. Органические наполнители

Щелочной сульфатный лигнин (лигнин – высокомолекулярное вещество, являющееся компонентом древесины). Является эффективным усиливающим наполнителем при введении в каучук на стадии латекса. Резины на основе бутадиен-стирольного каучука при содержании 30-50 мас.ч. лигнина

обладают свойствами, аналогичными свойствам в присутствии активных марок ТУ.

Высокомолекулярные соединения. В качестве органических усиливающих наполнителей могут применяться: полистирол, поливинилхлорид и др.

6. Лабораторные работы № 1 - 7

Наногетерогенные эластомерные материалы. Способы получения. Свойства.

6.1. Цель работ

1. Получение нано и (или) гетерогенных эластомерных материалов.
2. Изучение влияние дозировки нанокомпонентов в эластомерной композиции на её свойства.
3. Изучение влияния размеров, структурности, активности компонентов на свойства наногетерогенных эластомерных композиций.
4. Исследование воспроизводимости физико-механических свойств наногетерогенных эластомерных материалов. Расчет дисперсии воспроизводимости.
5. Разработка рецепта наногетерогенных эластомерных материалов.
6. Экспресс методы анализа свойств наногетерогенных эластомерных материалов.
7. Методы оценки эксплуатационных свойств изделий из наногетерогенных эластомерных материалов.

6.2. Содержание работ

1. Приготовление резиновых смесей и вулканизатов, содержащих наполнители в соответствии с заданием (см. п.6.3.).

2. Определение физико-механических показателей при растяжении (Разрывная машина РМИ-60). Определение твердости резин. Обработка и анализ результатов.

3. Определение усталостной выносливости резин при многократном растяжении (Машина МРС-2). Обработка и анализ результатов.

4. Определение теплообразования, остаточного сжатия и динамической выносливости при многократном сжатии (машина ММС-1 типа флексометра Гудрича). Обработка и анализ результатов.

5. Определение истираемости резин (машина Гроссели). Обработка и анализ результатов.

6. Определение вязкости резиновых смесей по Муни.

7. Анализ полученных результатов и построение графических зависимостей.

6.3. Рецепты резиновых смесей к лабораторным работам № 1-7

За основу может быть взят стандартный рецепт на основе любого каучука, в котором переменной будет являться тип и дозировка наполнителя. (Рецепты стандартных резиновых смесей приведены в [1,2]) Ниже приводятся рецепты на основе полиизопренового каучука СКИ-3.

Таблица 6.1.

Рецепты резиновых смесей

Наименование ингредиентов	ρ , кг/м ³	Содержание, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука		
		П-324 -20	П-324- 40	П-324 -60
Каучук СКИ-3	910-920	100,00	100,00	100,00
Оксид цинка	5500	5,00	5,00	5,00
Стеарин	850-910	1,00	1,00	1,00
Альтакс	1540	0,60	0,60	0,60
Дифенилгуанидин	1190	3,00	3,00	3,00
Сера молотая	2000	1,00	1,00	1,00
ТУ П-324	1860	20,00	40,00	60,00

Таблица 6.2.

Рецепты резиновых смесей

Наименование ингредиентов	ρ , кг/м ³	Содержание, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука				
		П-324	П-514	П-803	Мел	БС-120
Каучук СКИ-3	910-920	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Оксид цинка	5500	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Стеарин	850-910	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Альтакс	1540	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Дифенилгуанидин	1190	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Сера молотая	2000	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
ТУ П-324	1860	40,00				
ТУ П-514	1870		40,00			
ТУ П-803	1820			40,00		
БС-120	2040				40,00	
Аэросил 175	2400					40,00

Таблица 6.3.

Рецепты резиновых смесей

Наименование ингредиентов	ρ, кг/м ³	Содержание, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука			
		П-324	БС-120	Каолин	Мел
Каучук СКИ-3	910-920	100,00	100,00	100,00	100,00
Оксид цинка	5500	5,00	5,00	5,00	5,00
Стеарин	850-910	1,00	1,00	1,00	1,00
Альтакс	1540	0,60	0,60	0,60	0,60
Дифенилгуанидин	1190	3,00	3,00	3,00	3,00
Сера молотая	2000	1,00	1,00	1,00	1,00
ТУ П-324	1860	40,00			
БС-120 (или БС-100, Аэросил 175)	2040		40,00		
Каолин	2580-2620			40,00	
Мел	2500-2730				40,00

Резиновые смеси готовятся лаборантом до занятия и вулканизируются. Режим вулканизации для представленных в таблицах 1-3 резиновых смесей составляет 143 °С × 20 мин.

Расход резиновых смесей на приготовление:

- пластин для определения физико-механических показателей при растяжении
- **по 50 г** каждой резиновой смеси (при плотности 1,00±0,3 г/см³);
- образцов для определения динамической выносливости и теплообразование при многократном сжатии – **по 10 г** каждой резиновой смеси (при плотности 1,00±0,3 г/см³);
- образцов для определения истираемости – **по 5 г** каждой резиновой смеси (при плотности 1,00±0,3 г/см³);
- образцов для определения твердости – **по 15 г** каждой резиновой смеси (при плотности 1,00±0,3 г/см³);

- образцов для определения вязкости по Муни - по 25 -30 г каждой резиновой смеси (при плотности $1,00 \pm 0,3$ г/см³).

В случае использования рецептов резиновых смесей на основе других типов каучуков при определении массы навески следует учитывать плотность резины. Так, при увеличении плотности резины массу навески необходимо увеличить для того, чтобы объем навески заполнил объем пресс-формы.

6.4. Определение физико-механических показателей вулканизатов при растяжении

Материалы, инструмент и оборудование:

Резиновая пластина вулканизованная, краска для меток, секундомер, мыльный раствор, микрометр, подкладочная пластина, штамп, линейка миллиметровая

Штанцевый нож (рис.6.1). Для вырубания образцов из резиновых пластин применяются штанцевые ножи. Они должны иметь параллельные, остро заточенные под определенным углом лезвия. Расстояние между режущими кромками необходимо замерять с точностью до 0,01 мм. Ножи предохраняют от затупления, подкладывая при вырубке образцов резиноканевые листы, паронит или картон. Ширину вырубного ножа проверяют, применяя контрольные концевые плоскопараллельные плитки.

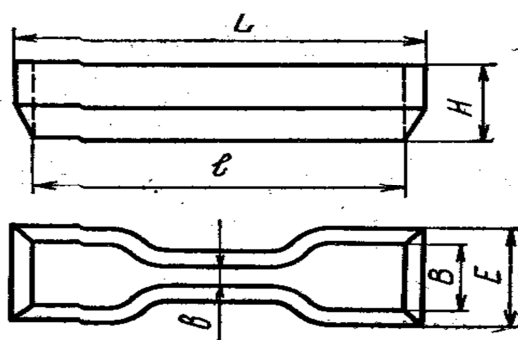


Рис.6.1. Штанцевый нож:

L-длина; H-высота; E-ширина; l-длина; B-ширина концов образца; b-ширина рабочего участка образца.

Разрывная машина.

Испытания резин на растяжение осуществляются на разрывных машинах, рис. 6.2.



Рис. 6.2. Разрывная машина «Shimadzu»

Подготовка образцов

Образцы вырубают из пластин резины толщиной $2 \pm 0,3$ мм или $1 \pm 0,2$ мм. Пластины можно изготавливать различными способами, но наилучшим является вулканизация в хромированных пресс-формах. Образцы представляют собой двусторонние лопатки (рис.6.3).

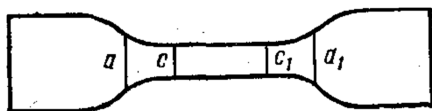


Рис. 6.3. Образец для испытания резины на разрыв

Такая форма обеспечивает надежное закрепление образцов в зажимах разрывной машины и разрушение на рабочем участке **С-С₁** в зоне однородной деформации.

Перед испытанием необходимо осмотреть образцы, измерить, промаркировать и снабдить паспортами для записи результатов испытаний. Метки рабочего участка **С-С₁** и наружные метки **а-а₁** наносят специальной контрастной краской с помощью штампов.

Длина рабочего участка стандартной лопатки 25 мм, длина участка **а-а₁** равна 50 мм. Толщину образцов измеряют контактным микрометром. Толщина рабочего участка образца может колебаться в пределах 0,1 мм. Параллельно испытываемые образцы могут отличаться по толщине не более чем на 25% от минимального значения. Ширина рабочего участка образца-лопатки соответствует ширине вырубного ножа и может быть равной $6,5 \pm 0,3$ мм или $3,2 \pm 0,2$ мм при одинаковых остальных размерах. ГОСТом предусматривается также применение образцов меньших размеров. Образцы, ширина рабочего участка которых составляет 3,2 мм, используют в том случае, когда разрушение происходит вне зоны рабочего участка. Это явление характерно для ненаполненных резин на основе НК и СКИ-3. Если испытания образцов с рабочим участком малой ширины положительных результатов не дают, а переход к образцам других типов невозможен, то необходимо снизить концентрацию напряжений в зоне зажима.

Проведение испытания

Перед испытанием проверяют исправность разрывной машины, скорость движения нижнего зажима, точность установки стрелок на нуль.

Образец закрепляют в зажимах строго по меткам ***a-a₁*** так, чтобы большая ось образца совпадала с направлением растяжения. Приводят в действие механизм растяжения, фиксируя нагрузки, соответствующие заданным удлинением 100, 200, 300% и т. д.

После разрыва образца записывают значение нагрузки, соответствующее положению неподвижной стрелки, и значение удлинения по шкале удлинений. Точность замеров в значительной степени зависит от навыка студента. В процессе растяжения образца необходимо перемещать указатели шкалы удлинений соответственно перемещению меток. При фиксировании значений любых показателей глаза должны находиться на одном уровне с делением шкалы. При разрыве образца вне рабочего участка результаты испытания не учитываются.

Через 1 мин после разрыва замеряется с точностью до 0,5 мм длина рабочего участка сложенного образца. Число испытываемых образцов от каждой пробы должно быть не менее пяти.

Оформление результатов

Пользуясь расчетными формулами, вычисляют значения следующих показателей.

Условная прочность при растяжении σ_p и условные напряжения при заданном удлинении σ_ϵ (например σ_{300}) :

$$\sigma_p = P_p / S_o \text{ (МПа)}; \sigma_\epsilon = P_\epsilon / S_o \text{ (МПа)},$$

где P_p и P_ϵ - нагрузки, соответствующие удлинению в момент разрыва и заданному удлинению, Н (кгс); $S_o = b_o/h_o$ - первоначальное сечение образца, мм² (см²); b_o - первоначальная ширина образца, мм (см); h_o - первоначальная толщина образца, мм (см).

Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{отн}$ (%) :

$$\epsilon_{отн} = \frac{\ell_p - \ell_o}{\ell_o} \times 100,$$

где l_p – длина рабочего участка образца в момент разрыва, мм; l_0 – первоначальная длина рабочего участка, мм.

Относительное остаточное удлинение $\varepsilon_{ост}$ (%):

$$\varepsilon_{ост} = \frac{l_{отд} - l_0}{l_0} \times 100,$$

где $l_{отд}$ – длина рабочего участка образца после «отдыха» в течение 1 мин.

Исходные данные, результаты замеров и расчетов заносятся в протокол испытаний. Средние значения результатов определяют только для показателей: σ_p , σ_ε , $\varepsilon_{отн}$, $\varepsilon_{ост}$. При этом в расчет принимают только результаты испытаний образцов, предел прочности которых отклоняется от среднего значения не более чем на 10%.

Исходные данные, результаты замеров и расчетов заносят в протокол испытаний (см. образец таблица 6.4).

Таблица 6.4.

Результаты испытаний образцов при растяжении. Физико-механические показатели резин

Шифр смеси	Номер образца	Толщина, мм	Площадь сечения, см ³	Нагрузка при 300% удлинении, кгс	Нагрузка при разрыве, кгс	Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительное остаточное удлинение после разрыва, %
		$h_0, мм$	$S_0, см^3$	$P_{300}, кгс$	$P_p, кгс$	$\sigma_{300}, МПа$	$\sigma_p, МПа$	$\varepsilon_{отн}, \%$	$\varepsilon_{ост}, \%$
П-324	1								
	2								
	3								
	4								
	5								
Среднее	-	-	-	-	-	+	+	+	+

6.5. Определение твердости резин

Метод заключается во вдавливании в испытуемый образец резины стандартной иглы, находящейся под воздействием силы, и в измерении глубины погружения иглы в образец.

Оборудование и материалы

Резиновые образцы вулканизованные толщиной не менее 6 мм. Твердомер ШорА, толщиномер с точностью измерения до 0,01 мм.

Подготовка к испытанию

Перед началом работы необходимо производить проверку показателей твердомера. До соприкосновения иглы с испытуемым образцом стрелка прибора должна стоять против нулевого деления шкалы. При установке прибора на стеклянной или гладкой металлической поверхности и нажатии рукой на прибор, обеспечивающем соприкосновение поверхностей, стрелка прибора должна стоять против деления 100 на шкале прибора.

Для испытания применяют образцы в виде шайб или квадратов. Диаметр шайбы (или сторона квадрата) должен быть не менее 5 см, толщина – не менее 5 мм. Применение образцов с толщиной не менее 5 мм позволяет исключить влияние твердой подложки на значение показателя. Не допускается применение образцов с неровной или загрязненной поверхностью и с посторонними включениями.

Проведение испытания

✓ Образец помещают на ровную металлическую или стеклянную поверхность и ставят на него твердомер так, чтобы рабочая поверхность твердомера полностью соприкасалась с поверхностью образца и расстояние от края образца составляло не менее 10 мм. Нажимают рукой на прибор. Усилие при нажиге должно быть небольшим, но достаточным для создания

контакта поверхностей. По истечении трех секунд записывают показания прибора по шкале.

✓ Каждый образец испытывают не менее чем в трех точках и выводят среднее из этих показаний прибора в условных делениях шкалы. Результаты испытаний представляют в виде таблицы (образец оформления см. табл.6.5.)

Таблица 6.5.

Твердость резин

Шифр смеси	Показания прибора, ед. ШорА			Твердость по ШоруА, усл.ед.
	1	2	3	

6.6. Испытания резин на многократное растяжение при постоянной максимальной деформации

Материалы, инструменты, оборудование

Пластины резиновые вулканизованные. Секундомер. Микрометр. Штамп. Штанцевый нож. Вырубной пресс. Машина МРС-2 (рис.6.4).

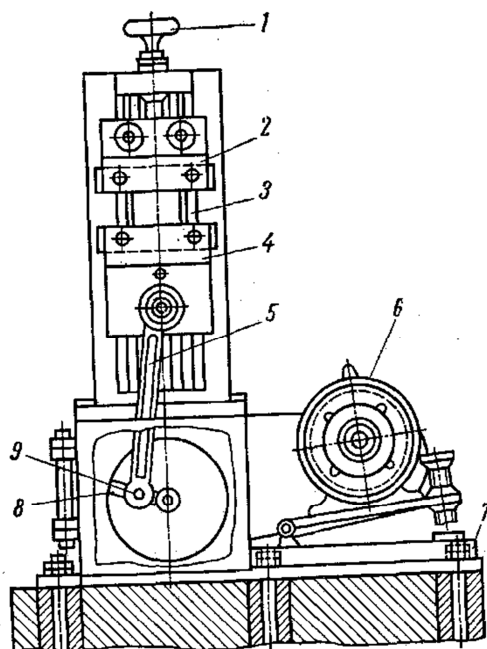


Рис.6.4. Машина МРС-2 для испытания на многократное растяжение и сжатие:

1 – маховичок; 2,4 – верхняя и нижняя траверсы с зажимами; 3 – вертикальные направляющие; 5 – шатун; 6 – электродвигатель; 7 – станина; 8 – диск с прорезью; 9 – палец.

На массивном основании 7 машины укреплены две вертикальные направляющие 3, по которым могут перемещаться траверсы 2 и 4 с зажимами. Верхняя траверса 2 с зажимом устанавливается в нулевом положении маховичком 1 и неподвижно закрепляется с помощью винтов. Нижняя подвижная траверса 4 шарнирно связана с шатуном 5. Второй конец шатуна охватывает палец 9, закрепленный в прорези диска 8. Изменяя расстояние между пальцем и центром диска (радиус кривошипа), можно изменять длину пути возвратно-поступательного движения нижней траверсы в пределах от 0 до 140 мм. На одной оси с диском насажен шкив, который приводится во вращение от электромотора 6 посредством клиноременной передачи. Частота деформации может меняться перестановкой ремня с одной ступени шкивов на другую. Испытания проводят при постоянной частоте деформации 250 или 500 цикл/мин.

Подготовка образцов и проведение испытания

✓ Образцы в виде двусторонних лопаток вырубают из пластин (см. п.2.3.). От каждой партии резины вырубается не менее 12 образцов.

✓ Испытания проводятся по асимметричному циклу. Статическая деформация может быть равна нулю или иметь некоторое заданное значение $\epsilon_{ст} > 0$. В первом случае вследствие остаточной деформации образец при сокращении будет полностью разгружаться раньше достижения наименьшего расстояния между зажимами. Чтобы этого не происходило, рекомендуется проводить испытания при статической деформации, равной амплитуде деформации ϵ_0 .

✓ При радиусе кривошипа $R_{кр}$ максимальное расстояние между верхним и нижним, находящимся в крайнем нижнем положении, зажимами равно $2R_{кр}$. Трудность определения радиуса кривошипа связана с тем, что одновременно с рабочей частью образца деформации растяжения подвергается и его нерабочая часть; кроме того всегда образцы несколько

выползают из зажимов, что связано с уменьшением их сечения (толщины), поэтому

$$R_{кр} > \frac{\ell_0 \varepsilon_0}{100},$$

где ℓ_0 – первоначальная длина образца, мм; ε_0 – амплитуда деформации, %.

✓ Ход нижней траверсы с зажимом, равный $2R_{кр}$, подбирается опытным путем при помощи установочного образца. Ниже приведены ориентировочные данные, позволяющие выбрать необходимое значение хода нижнего зажима, которому соответствует приблизительно заданное растяжение рабочего участка:

<i>Растяжение рабочего участка ($2\varepsilon_0$), %</i>	<i>50</i>	<i>75</i>	<i>100</i>	<i>125</i>	<i>150</i>	<i>200</i>
<i>Ход нижнего зажима ($2R_{кр}$), мм.</i>	<i>22</i>	<i>32</i>	<i>41</i>	<i>53</i>	<i>64</i>	<i>89</i>

Длина рабочего участка образца в растянутом состоянии ℓ_1 (мм) при $\varepsilon_{cm} = 0$ определяется по формуле

$$\ell_1 = \ell_0 + \frac{2\varepsilon_0 \ell_0}{100}$$

при $\varepsilon_{cm} > 0$

$$\ell_1 = \ell_0 + \ell_0 \left(\frac{\varepsilon_{cm} + 2\varepsilon_0}{100} \right)$$

После установки пальца шатуна на соответствующее деление диска производится установка верхней траверсы с верхним зажимом. Если $\varepsilon_{cm} = 0$, верхний зажим должен быть установлен на расстоянии 50 мм от верхнего положения нижнего зажима. Если $\varepsilon_{cm} > 0$, то это расстояние должно быть увеличено так, чтобы обеспечивались необходимые значения ε_{cm} и длины рабочего участка ℓ_1 . При этом расстояние L (мм) между сближенными зажимами рассчитывают по формуле

$$L > 50 + \frac{\ell_0 \varepsilon_{cm}}{100}$$

Образцы устанавливают в специальном приспособлении строго параллельно. Затем свободные концы образцов закрепляют в верхнем зажиме, снимают приспособление и закрепляют образцы в нижнем зажиме.

После того как образцы закреплены в зажимах и установлены необходимые значения частоты и амплитуды деформации, включают электродвигатель и растягивают образцы в динамических условиях до разрушения. При этом фиксируют продолжительность испытания до появления первой трещины или момента полного разрушения каждого образца.

Оформление результатов

Показателем испытаний на многократное растяжение является динамическая выносливость N , характеризуемая числом циклов деформации до разрушения образца. Динамическая выносливость N определяется по формуле

$$N = n \cdot t,$$

где n – частота деформации, цикл/мин; t – продолжительность испытания до разрушения образца, мин.

За результаты принимается среднее арифметическое не менее 12 значений, при этом отмечают пределы измерения показателей и условия испытания: температуру, амплитуду деформации и ее частоту. Результаты испытаний представляют в виде таблицы (см. образец таблица 6.6).

Таблица 6.6.

Динамическая выносливость резины при многократном растяжении

Шифр резины	Номер образца	Частота деформации (n), цикл/мин	Дата и время начала испытания	Дата и время окончания испытания образцов	Продолжительность испытания (t), мин	Динамическая выносливость (N), тыс. цикл
П-324	1	250				
	2					

						
	11					
	12					
Среднее значение N						

6.7. Определение теплообразования, остаточной деформации сжатия, динамической выносливости и динамического модуля

Метод заключается в многократном сжатии образца при постоянном заданном значении амплитуды сжатия и постоянной заданной нагрузке с определенной частотой.

Оборудование и материалы

Цилиндрические образцы вулканизированной резины диаметром 18 мм и высотой 25 мм. Образцы готовят вулканизацией в специальных пресс-формах. На поверхности образцов не должно быть трещин, пор и других дефектов. Штангенциркуль. Твердомер. Секундомер. Машина ММС-1 типа флексометра Гудрича (рис.6.5).

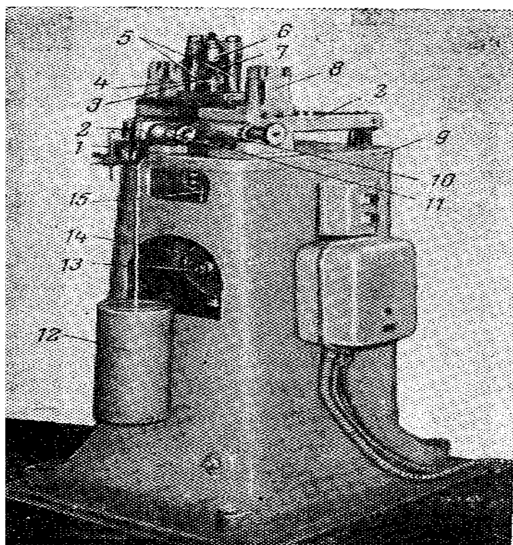


Рис.6.5. Машина ММС-1:

1- указатель; 2- коромысло; 3 – «пяточковая» термопара; 4 – нижняя площадка; 5 – тяги; 6 – верхняя подвижная площадка; 7- образец; 8 –вертикальные стойки; 9 – станина; 10 – арретирующее устройство; 11 – маховичок; 12 – передний уравнивающий груз; 13 – палец; 14 – диск с прорезью, 15 – шатун.

Основной частью машины является коромысло 2, с помощью которого создается нагрузка на образец. Коромысло своей средней частью опирается на призму. На концах коромысла подвешены уравнивающие грузы 12. Арретирующее устройство 10 позволяет закрепить коромысло в

неподвижном состоянии в момент пуска. Равновесие коромысла устанавливается с помощью указателя со стрелкой 1.

В прорези диска 14 помещается палец 13, являющийся осью шатуна 15. Шатун с помощью двух тяг 5 соединен с верхней подвижной траверсой, на которой расположена верхняя площадка 6. Движение площадки вниз сжимает образец 7, установленный на нижней площадке 4. Частота перемещения верхней площадки может быть: 868, 1042, 1500 и 1800 цикл/мин. Необходимая частота деформации обеспечивается установкой ремня на соответствующую ступень шкива.

Проведение испытания

- ✓ Измерить с помощью штангенциркуля высоту образцов.
- ✓ Перед началом испытаний переместить нижнюю площадку 4 в крайнее нижнее положение с помощью микрометрического винта 11, имеющего маховичок с лимбом. Верхнюю площадку 6 переместить в крайнее верхнее положение, вращая диск 14. Максимальное расстояние между площадками должно быть равно 25 мм, оно проверяется с помощью металлического шаблона.
- ✓ Установить ход верхней траверсы перемещением оси шатуна. Обычно ход верхней траверсы равен 5 мм. При этом амплитуда сжатия образца составляет 10 % от его первоначальной высоты.
- ✓ Установить образец между площадками и закрепить его с помощью гайки, расположенной на верхней площадке так, чтобы образец не проскальзывал между площадками. Гайку зафиксировать контргайкой.
- ✓ На дальний конец коромысла помещают дополнительные грузы, создающие необходимую сжимающую нагрузку на образец 7. Сжимающую нагрузку на образец при испытании рекомендуется выбирать в соответствии с твердостью образцов:

<i>Твердость</i>	65	55-65	40-45
<i>Удельная нагрузка, МПа (кгс/см²)</i>	0,8 (8)	0,6 (6)	0,4 (4)

✓ После пуска машины и освобождения коромысла последнее приводится в равновесие поворотом маховичка с лимбом, при этом нижняя площадка поднимается, увеличивая давление на образец и создавая дополнительную деформацию сжатия. Один полный оборот лимба соответствует поджатию, равному 0,5 мм. В процессе испытания коромысло машины должно поддерживаться в уравновешенном состоянии.

✓ При определении *теплообразования* в ходе испытания с помощью «пятакковой» термопары, установленной в основании нижней площадки, фиксируется температура основания образца через 1,2,3,5,10,15,20 и 25 мин после пуска машины. При определении *динамического модуля* испытания рекомендуется проводить в течение 40 мин. За это время практически достигается тепловое равновесие и устанавливается постоянная температура образца. При определении *динамической выносливости* рекомендуется проводить испытания образцов (не менее 6) до разрушения.

✓ По окончании испытания машину останавливают. Образец извлекают и после «отдыха» в течение 3 мин измеряют его высоту штангенциркулем.

✓ После испытания очередного образца температура «пятакковой» термопары должна быть понижена по крайней мере до 25 °С для того, чтобы уменьшить ошибку при следующем испытании.

Оформление результатов

По результатам измерения температуры основания образца строятся графики изменения температуры в зависимости от продолжительности испытания.

Относительное остаточное сжатие ($\epsilon_{\text{ост}}$, %) после испытания и 3 мин «отдыха» определяется по формуле:

$$\epsilon_{\text{ост}} = \frac{h_0 - h_1}{h_1} \times 100,$$

где h_1 – высота образца после испытания и «отдыха», мм; h_0 – первоначальная высота образца, мм.

Динамический модуль E (МПа) при многократном сжатии в расчете на первоначальное сечение образца равен:

$$E = P / \epsilon_{сж},$$

где P – удельная нагрузка на образец при испытании, МПа.

Общая относительная деформация сжатия ($\epsilon_{сж}$) в конце испытания рассчитывается по формуле:

$$\epsilon_{сж} = \Delta H / h_0$$

Общее сжатие образца (ΔH) в конце испытания равно:

$$\Delta H = \Delta h_0 + \Delta h,$$

где Δh_0 – первоначальное сжатие образца равное ходу верхней траверсы:

$$\Delta h_0 = \frac{2\epsilon_0 h_0}{100},$$

где h_0 – стандартная высота образца (обычно $h_0 = 25$ мм), ϵ_0 – амплитуда сжатия образца (обычно 10%), Δh – дополнительное сжатие образца, измеренное с помощью лимба, мм.

Динамическая выносливость (N , кол-во циклов до разрушения) определяется как среднее арифметическое по результатам испытания не менее шести образцов по формуле:

$$N = t / \omega,$$

где t – время испытания до разрушения образцов, мин.; ω – частота деформации, цикл/мин.

Результаты испытаний образцов исследуемых резин оформляются в виде таблицы (образец таблица 6.7.).

Таблица 6.7.

Результаты испытаний резин на машине ММС-1

Показатели	Шифр резины (см. таблицу с рецептом)			
Высота образца, мм: первоначальная после испытания				
Остаточное сжатие, %				

Температура основания образца, °С через:				
1 мин				
2 ...				
3 ...				
25 мин				
Дополнительное сжатие образца, мм				
Общая величина сжатия, мм				
Динамический модуль, МПа				

6.8. Определение истираемости резин

Материалы и оборудование

Образцы испытуемой резины, полученные вулканизацией в специальной пресс-форме. Весы аналитические. Истирающий материал – абразивная шкурка. (Истирающая способность шкурки и ее пригодность для испытания проверяется путем испытания стандартных образцов с известной истираемостью). Машина МИ-2 (типа «Грассели») (рис.6.6.). На станине укреплен электродвигатель 11, который через редуктор 10 вращает диск 15 с закрепленным на нем кругом абразивной шкурки со скоростью 0,67 об/с (40 об/мин). Образцы вставляют в рамки, находящиеся на неравноплечном рычаге 5 (держателе образцов) на расстоянии 68 мм от грузового стержня 9 рычага. Стержень проходит через полый вал 14, и образцы прижимаются к диску грузом 8, подвешенным к стержню на тросе. К длинному плечу рычага подвешиваются уравнивающие грузы 6, удерживающие коромысло в среднем положении.

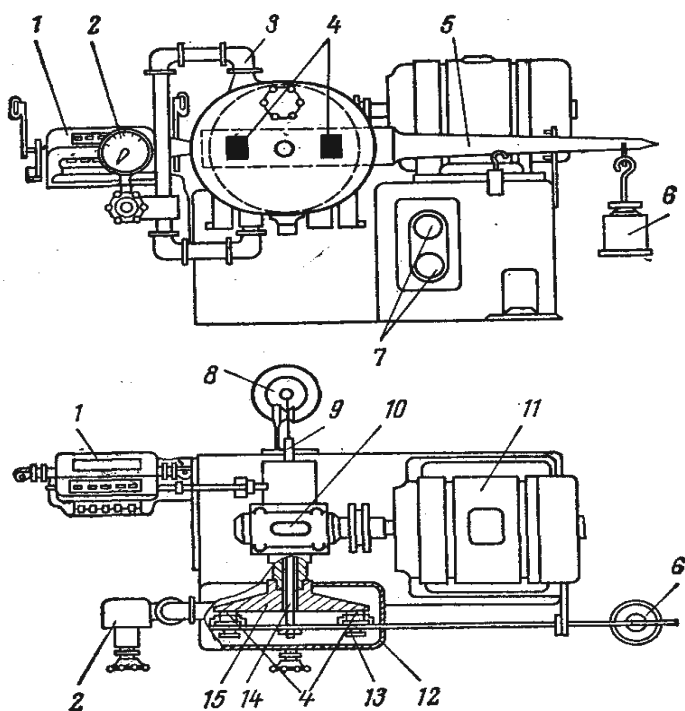


Рис.6.6. Схема машины

МИ-2:

1-счетчик; 2 – манометр; 3 – воздухопровод; 4 – образцы; 5 – держатель образцов; 6 – уравнивающие грузы; 7 – кнопки; 8 – прижимающий груз; 9 – грузовой стержень; 10 – редуктор; 11 – электродвигатель; 12 – кожух; 13 – винт; 14 – полый вал; 15 – вращающийся диск.

Диск со шкуркой помещен в кожух 12, соединенный с вытяжкой вентиляции. Внутри кожуха расположен воздуховод 3 для обдувания истирающей поверхности воздухом. Для остановки машина имеет счетчик оборотов 1 с концевым выключателем.

Подготовка образцов и проведение испытания

✓ Образцы для испытания (рис.6.7.) имеют истирающуюся поверхность в форме квадрата со стороной 20 мм. Истирающаяся часть, выступающая над рамкой держателя, должна иметь высоту 3,5 мм. Образцы после вулканизации должны быть выдержаны не менее чем 8 ч. На поверхности образцов не должно быть трещин, пор, раковин или других дефектов.

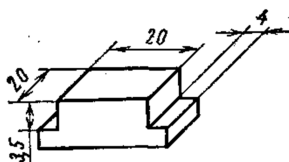


Рис.6.7. Образец для определения сопротивления резины истиранию

✓ Определение сопротивления истиранию производится при постоянной нормальной нагрузке 26 Н. Испытания рекомендуется проводить при давлении 0,0325 МПа. На диске закрепляют истирающую шкурку (по ГОСТ 344-74), устанавливают на машину держатель с образцами и открывают кран воздуховода для обдувки истирающей поверхности.

✓ Перед испытанием образцы притирают к шкурке до снятия наружной пленки со всей рабочей поверхности. Затем их вынимают из держателя, предварительно отметив карандашом их положение в рамках, очищают от пыли и бахромки, взвешивают с точностью до 0,001 г. Взвешенные образцы снова закрепляют в рамки в том же положении как при притирке и устанавливают держатель на машину. Подвешивают прижимной груз массой 2,6 кг. На счетчике устанавливают необходимое число оборотов (Продолжительность испытания должна обеспечить не менее 10% потери массы образца, т.е. не менее 0,05 г). Включают мотор и производят

истирание. В ходе испытания устанавливают необходимый уравнивающий груз и при необходимости производят изменение массы уравнивающего груза (примерно через каждые 60 с). Среднее значение массы уравнивающего груза в течение всего испытания вносят в протокол испытаний. Отключение машины производится автоматически после прохождения заданного числа оборотов. По окончании истирания образцы извлекают из рамки, очищают и взвешивают.

Оформление результатов

Результаты испытания резины на истирание выражаются показателем истираемости α (или износостойкость $\beta = 1/\alpha$).

Истираемость (в м³/ТДж) вычисляют по формуле:

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

где ΔV - убыль объема резины двух испытуемых образцов в м³.

$$\Delta V = \frac{m_1 - m_2}{\rho},$$

где m_1 – масса двух образцов до испытания, кг; m_2 – масса двух образцов после испытания, кг; ρ - плотность резины, кг/м³.

В расчетах можно использовать теоретическую плотность резины или определенную экспериментально по методике, описанной в п. 5.9.

Работу трения двух образцов (А, Дж) вычисляют по формуле:

$$A = 2\pi n R (P_1 + P_2),$$

где n – число оборотов диска за время испытания, R - расстояние от точки подвеса уравнивающего груза до центра вращения рычага, равное 0,425 м;

P_1 – среднее значение силы, приложенной к длинному плечу рычага для уравнивания вращающего момента, создаваемого трением образцов об истирающую поверхность, Н,

P_2 – постоянная прибора (разность массы плеча рычага, определяемая без образцов и прижимного груза), Н (1,21 Н). Постоянная машины P_2 определяется по схеме, приведенной на рис.6.8.

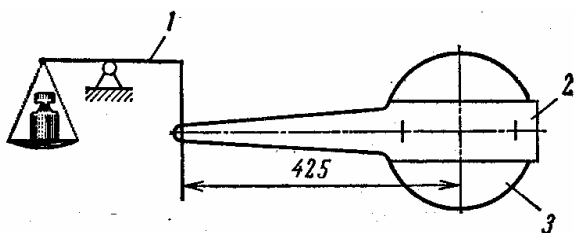


Рис.6.8. Схема определения «постоянной» машины:

1 – весы для уравнивания разности масс плеч рычага в точке подвеса груза; 2 – держатель образцов; 3 – диск машины.

Данные испытаний вносятся в таблицу (образец см. таблицу 6.8).

Таблица 6.8.

Результаты испытаний резин на машине МИ-2

Показатель	Шифр резины			
Масса образца, г:				
до истирания (после притирки)				
после истирания				
Потеря массы, г				
Потеря объема, м ³				
Уравнивающий груз, кг				
Постоянная машины, Н				
Работа трения, Дж				
Истираемость, м ³ /ТДж				

6.9. Определение плотности резин

Оборудование, инструменты, материалы

Весы ПВМ-3 типа Жоли. Образцы вулканизированной резины размером 1×1см (вырезают из пластин для испытаний на разрывной машине РМИ-60).Стеклянный стакан объемом 200-500 см³. Жидкость (дистиллированная вода $\rho=1$ кг/м³ или этиловый спирт $\rho<1$ кг/м³).

Описание лабораторной установки

Схема устройства весов ПВМ-3 представлена на рис. 6.9.

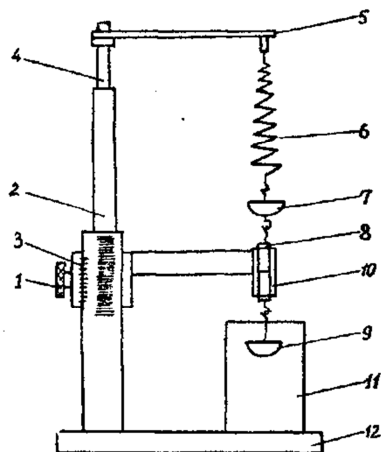


Рис. 6.9. Схема устройства весов ПВМ-3

1-кремальера; 2 – стойка; 3 – шкала с нониусом; 4 – стержень; 5 – кронштейн; 6 – пружина; 7,9 – чашки; 8 – стерженёк; 10 – стеклянный цилиндр; 11 – стеклянный стержень; 12 – подставка.

На кронштейне 5, который перемещается по стержню 4, закреплена коническая спиральная пружина 6, к концу которой подвешена система, состоящая из чашек 7 и 9 и стерженька 8. Стерженек, на котором нанесены три горизонтальные риски, проходит внутри стеклянного цилиндра 10, в средней части которого также нанесена горизонтальная риска. Стеклянный цилиндр с помощью кремальеры 1 перемещается по стойке 2. На подставке 12 устанавливается стеклянный стакан, наполненный дистиллированной водой или, если плотность резины меньше $\rho < 1 \text{ кг/м}^3$, спиртом с температурой $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Подготовка образцов и проведение испытания

Из вулканизированных пластин толщиной $2 \pm 0,3 \text{ мм}$ вырезают образцы. Они должны быть без пор, пузырей и наружных повреждений. Для обезжиривания и удаления пузырьков воздуха с поверхности образца его на

2-3 с помещают в бюкс с этиловым спиртом, а затем в бюкс с дистиллированной водой. Число образцов каждой резины должно быть не менее трех.

Подготовка весов ПВМ-3 к работе. В стакан наливают дистиллированную воду или этиловый спирт до такого уровня, чтобы нижняя чашечка весов всегда оставалась погруженной в жидкость. Вращением кремальеры 1 передвигают цилиндр 10, добиваясь совпадения его метки со средней меткой на стрелке 8. Определяют нулевую точку весов при помощи нониуса (G_0).

Подготовленный образец с помощью пинцета помещают на верхнюю чашку весов. Вращая кремальеру, снова добиваются совпадения рисок на цилиндре и стерженьке. При помощи нониуса определяют вес образца в воздухе (G_B). Затем образец с помощью пинцета помещают на нижнюю чашку весов, погруженную в жидкость. Вращая кремальеру, снова добиваются совпадения рисок на цилиндре и стерженьке. При помощи нониуса определяют вес образца в воздухе ($G_{ж}$).

Плотность (ρ) в г/см³ вычисляют с точностью до 0,01 по формуле:

$$\rho = \frac{G_B - G_0}{G_{ж} - G_0} \times \rho_0,$$

где G_0 – отсчет по шкале весов при приведении их к нулевой точке;

G_B – отсчет по шкале весов при взвешивании образца в воздухе;

$G_{ж}$ – отсчет по шкале весов при взвешивании образца в жидкости;

ρ_0 – плотность воды или спирта при 20 °С. ($\rho_{H_2O} = 1,000$ ($\rho_{H_2O} = 1,0$ г/см³ г/см³,

$\rho_{спирт} = 0,789$ г/см³)

Данные испытаний заносят в таблицу (см. образец таблицы 6.9).

Таблица 6.9.

Практическая плотность резин

Шифр образца	№	G_0	G_B	$G_{ж}$	ρ , г/см ³
	1				

	2				
	3				
Среднее					+

За результат принимают среднее арифметическое значений, полученное при проведении трех испытаний.

6.10. Определение вязкости резиновых смесей по Муни

Метод заключается в изменении величины вращающего момента на оси ротора, возникающего при его вращении в испытуемом материале.

Оборудование, инструменты, материалы

- Резиновые смеси для исследований
- Вырубной пресс
- Подкладочная пластина
- Штанцевые круглые ножи диаметром 50 и 11 мм.
- Целлофановая или полиэтиленовая пленка
- Вальцы
- Перчатки
- Весы 2 или 3 класса точности
- Вискозиметр дисковый ротационный Муни

Описание лабораторной установки

Сдвиговой дисковый ротационный пластометр (называемый вискозиметром Муни) (рис.6.10) состоит из испытательной камеры (7,4 - соответственно правая и левая её части) с ротором 6, правой 8 и левой 3 нагревательных камер и привода 9, закрывающего устройства, распределительного щита с электрооборудованием и записывающего устройства 1. Испытательная камера закрывается с помощью пневматического затвора, в левую часть камеры вставляется ротор. Правая часть испытательной камеры крепится на горизонтальном валу, который вращается от электродвигателя через клиноременную передачу и червячную пару. При закрывании камеры правая её часть соединяется с левой посредством двух захватывающих штифтов. Обе части испытательной камеры находятся соответственно в двух нагревательных камерах, температура в которых регулируется с помощью трансформатора и

электронной системы регулирования температуры. Контроль температуры осуществляется термометрами. Благодаря вращению камеры 8 при испытании образца, на неподвижном роторе создается момент, который передается на малоинерционный механизм измерения крутящего момента.

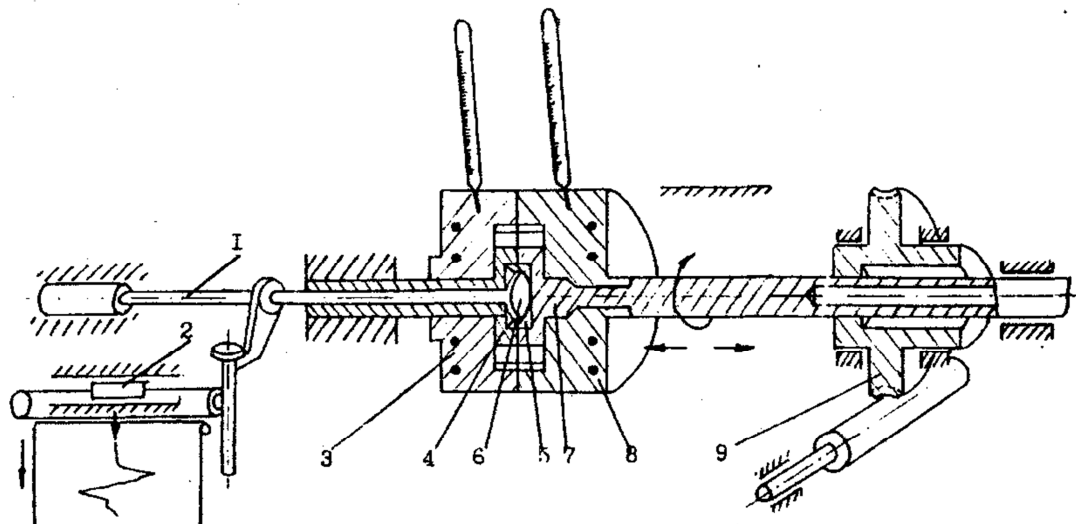


Рис. 6.10. Схема сдвигового дискового вискозиметра Муни:

1 - записывающее устройство; 2 - торсионный стержень; 3 - левая нагревательная камера; 4,7 - испытательная камера; 5 - образец ; 6 - ротор; 8 - правая нагревательная камера ; 9 - привод.

Измерительный механизм состоит из торсионного стержня, который при вращении ротора закручивается на определенный угол. Величина угла закручивания передается при помощи рычага на зубчатую рейку, которая при помощи шестерни и тросика приводит в движение небольшую тележку, к которой присоединена стрелка, показывающая величину крутящего момента по шкале, отградуированной в градусах Муни (1 ед. Муни равна 0,0864 Н·м). На тележке находится держатель пишущего пера для записи диаграмм. Бумажная лента подается синхронным электродвигателем со скоростью 3 1/3 или 10 мм/мин.

Подготовка образцов и пластометра Муни к работе

Резиновые смеси развальцовывают до получения пластин необходимой толщины. Образец для испытаний должен состоять из двух

дисков диаметром 45-50 мм, общей толщиной 6-8 мм и общей массой 25 г. Один из дисков должен иметь отверстие диаметром 10-12 мм для оси ротора. Диски вырезают вырубными ножами из пластин резиновой смеси. При этом вырубаемые образцы должны сохранять свою монолитность и в них не должно быть посторонних включений. При заготовке образцов можно использовать более тонкие пластины и накладывать их друг на друга для достижения требуемой высоты образца.

Перед началом эксперимента необходимо подготовить вискозиметр. Включают вискозиметр. Ротор вставляют в левую полуформу испытательной камеры. Испытательную камеру закрывают с помощью пневматического устройства. После этого устанавливают температуру испытания и прогревают прибор. Температура испытания при определении вязкости резиновых смесей соответствует 100 ± 1 °С.

Испытания образцов исследуемых резиновых смесей

✓ После выхода вискозиметра на заданный температурный режим испытательную камеру открывают перемещением защитного устройства вправо. Вынимают ротор из камеры. На ось ротора надевают части исследуемой резиновой смеси в виде дисков с отверстиями. Оставшиеся диски надевают на цапфу ротора или вставляют в правую часть испытательной камеры. Затем ротор вставляют в левую полуформу и закрывают испытательную камеру, передвигая защитное устройство влево, предварительно проверив соответствие штифтов и отверстий на правой и левой полуформах. Включают записывающее устройство. Измерение времени начинается от нулевой точки времени (t_0), когда закрывается защитное устройство. После одной минуты предварительного прогрева образцов в закрытой камере включается электродвигатель, приводящий во вращение испытательную камеру. Следят за работой пишущего устройства.

✓ Испытания проводят в течение 4 мин от начала вращения ротора.

Обработка и оформление результатов

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение вязкости, определенной по истечении 4 мин с момента начала вращения ротора, двух образцов. Образцы при этом не должны отличаться друг от друга более чем на 5%.

Характерная кривая, получаемая при определении вязкости исследуемых резиновых смесей, представлена на рис.6.11.

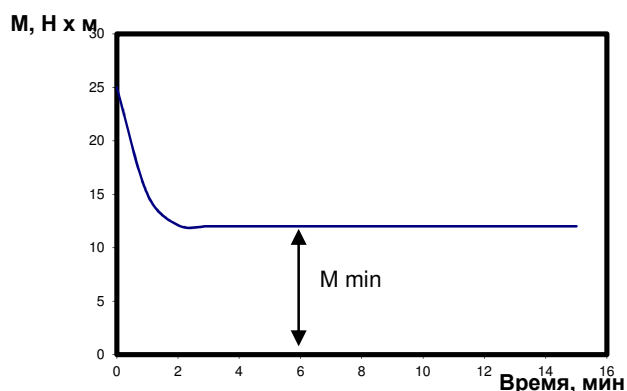


Рис. 6.11. Зависимость момента сопротивления деформации (M) сдвига от продолжительности испытания

Пример записи результатов определения вязкости 35M1+4(100 °C), где 35M – значение вязкости в ед.Муни, 1 – продолжительность прогрева (1 мин), 4 – время вращения ротора (4 мин), 100 °C – температура испытания.

По полученным на вискозиметре Муни кривым необходимо определить вязкость, соответствующую минимальному крутящему моменту ($M_{\min}$, ед. Муни).

6.11. Контрольные вопросы к лабораторным работам

1. Какие наполнители применяются в резинах?
2. Перечислите основные способы получения технического углерода. Чем они отличаются друг от друга?
3. Какое строение имеют частицы технического углерода?
4. Назовите основные характеристики частиц дисперсных наполнителей.
5. Что такое структурность наполнителя? Способы определения структурности.
6. Что такое удельная геометрическая и удельная адсорбционная поверхности? Методы их определения.
7. Что такое дисперсность наполнителя? Каким образом можно определить дисперсность?
8. Что такое удельная поверхностная активность наполнителя?
9. Назовите основные технологические характеристики наполнителей и методы их определения.
10. По какому принципу наполнители разделяют на активные и инертные? Назовите представителей активных и инертных наполнителей.
11. Принципы классификации технического углерода по ГОСТ 7885-86.
12. Принципы классификации технического углерода по ASTM D 1765.
13. От чего зависит усиливающая активность наполнителя?
14. Влияние технического углерода на технологические свойства резин.
15. Влияние технического углерода на физико-механические свойства резин.
16. Области применения технического углерода марок «Н».
17. Способы получения коллоидной кремнекислоты.
18. Как влияет способ получения кремнезема на его свойства?
19. Строение частицы коллоидной кремнекислоты.
20. Классификация коллоидной кремнекислоты.
21. Механизм взаимодействия коллоидной кремнекислоты с полимером в присутствии органосиланов.
22. Какие органосиланы используют для модификации кремнезема.

23. Как влияют немодифицированные кремнеземы на технологические свойства резиновых смесей?
24. Как влияют немодифицированные кремнеземы на эксплуатационные свойства резин? Области применения немодифицированных кремнеземов.
25. Как влияют модифицированные кремнеземы на технологические и эксплуатационные свойства резин?
26. Области применения модифицированного кремнезема.
27. Механизм усиления каучука тонкодисперсными наполнителями согласно трехэлементной модели Крауса.
28. Почему наполненный полимер можно рассматривать как коллоидно-химическую систему.
29. Как изменяется модуль упругости и прочность резины от степени наполнения и дисперсности частиц наполнителя?
30. Объясните существование оптимума наполнения.
31. Почему активные наполнители улучшают свойства резин, а не активные нет?
32. Назовите минеральные наполнители для резин. Влияние на свойства резин и вулканизатов. Области применения.
33. Назовите органические наполнители для резин и основные области их применения.

Библиографический список

1. С. И. Вольфсон, Д. А. Михайлова, Г. Д. Нуриева, Е. М. Готлиб, С. В. Наумов Влияние нанонаполнителей на свойства резин на основе изопренового и бутадиенового каучуков. Вестник казанского технологического университета. 2010.
2. Михайлин, Ю.А. Полимерные нанокпозиционные материалы / Ю.А. Михайлин // Полимерные материалы. - 2009. - №7. - С. 10-13.
3. Суздалев, И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. - М.: Комкнига, 2006. - 395 с.
4. Петрова, Е.В. Физико-химические свойства наночастиц гидроксидов и оксидов алюминия, полученных электрохимическим способом / Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, М.А. Цыганова, А.М. Губайдуллина, В.В. Власов // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2008. - №5. - С. 302-310.
5. Технология эластомерных материалов. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Изд. 3-е, перераб. и доп.- М.:НППА «Истек», Москва 2009. –504 с.
6. Большой справочник резинщика. Ч.1., Ч2, Ч3// М: ООО «Издательский центр «Техинформ МАИ», 2012.
7. А.С. Лыкин О механизме усиления саженанополненных резин // Научно-технический сборник «Мир шин». – М.:НИИШП,2002. - №5. – С.22-32
8. Усиление эластомеров. Под ред. Крауса Дж.- М.: Химия, 1968. – 483 с.
9. Ю.С. Липатов Коллоидная химия полимеров. – Киев: Наукова думка,1984. - 343 с.
10. Ю.С. Липатов Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. – Киев: Наукова думка,1986. - 341 с.

11. Энциклопедия полимеров. В 3-х т. Под. ред Кабанова В.А. Т.2. - М.: Советская энциклопедия,1974. – С.351-357
12. Красильникова М.К. Новые перспективы применения белой сажи в шинной промышленности/ М.К. Красильникова, С.Б. Соколов // Тем. обзор. Серия: Производство шин. Обзорная информация. – М.:ЦНИИТЭнефтехим, 1989. – 52 с.
13. Красильникова М.К. Свойства минеральных наполнителей – белых саж и перспективы их применения в шинной промышленности / М.К. Красильникова, Н.Н. Лежнев //Серия: Производство шин.– М.:ЦНИИТЭнефтехим, 1980. –46 с.
14. Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов / С.В. Власов, Э.Л. Калинин, Л.Б. Кандырин и др. – М.:Химия, 1995. – 528 с.
15. Корнев Ю.В. Современные представления о структуре активных наполнителей и ее влиянии на свойства эластомерного нанокompозита / Ю.В. Корнев, Ю.П. Басс, Ю.А. Гамлицкий// Тринадцатый симпозиум «Проблемы шин и резинотехнических композитов»:Тезисы докладов. – Москва,2003. – С.230-244
16. Коссо Р.А. Основные принципы применения марок технического углерода марок «Н» в шинных резинах и результаты сравнительных испытаний технического углерода российских производителей / Р.А. Коссо, Б.С. Гришин // Отчет по х/д № 5176/17-0531. – Москва, 2001.
17. Fusko J. Применение диспергирующих добавок, облегчающих использование высоких дозировок кремнекислоты/ J. Fusko, J. Hoover // Научно-технический сборник «Мир шин». – М.:НИИШП,2000. - № 9. – С.27-35.
18. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука. – М.:Химия,1968. – 216 с.
19. И.П. Суздалев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006, 592 с.

20. Нанотехнологии. /Пер. с англ. Под ред. Ю. И. Головина. М.: Техносфера, 2006, 336 с.
21. А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005, 416 с.
22. . Еремин В.В., Дроздов А.А. Нанохимия и нанотехнологии. – М.: Дрофа, 2009.
23. Разумовская И.В. Нанотехнология. – М.: Дрофа, 2009.
24. Губина Н.В., Морзунова И.Б.. Проблемы современной нанотехнологии. – М.: Дрофа, 2010.

С о д е р ж а н и е

1. Основные принципы получения полимерных нанокомпозитов.....	4
1.1. Характеристики частиц дисперсных наполнителей (дисперсность, структурность, удельная поверхность).....	5
1.2. Основные технологические характеристики наполнителей.....	7
2. Технический углерод.....	9
2.1. Способы производства технического углерода.....	9
2.2. Строение частиц технического углерода.....	9
2.3. Классификация технического углерода.....	12
2.3.1. Система классификации технического углерода в соответствии с ГОСТ 7885-86.....	12
2.3.2. Классификации технического углерода в соответствии с международной системой ASTM.....	13
2.4. Влияние классификационных характеристик технического углерода на основные свойства резин.....	15
2.4.1. Влияние технического углерода марок «Н» на свойства вулканизатов.....	18
3. Коллоидная кремнекислота. Способы получения и строение частиц коллоидной кремнекислоты.....	21
3.1. Классификация коллоидной кремнекислоты.....	23
3.2. Взаимодействие эластомера и коллоидной кремнекислоты	24
3.3. Влияние коллоидной кремнекислоты на технологические и эксплуатационные свойства резин. Области применения коллоидной кремнекислоты.....	27
3.3.1. Немодифицированная кремнекислота.....	27
3.3.2. Модифицированная кремнекислота.....	29
4. Механизм усиления резин при наполнении тонкодисперсными углеродными, минеральными и органическими наполнителями.....	31
5. Минеральные и органические наполнители для резин.....	38
5.1. Минеральные наполнители природного происхождения	38

5.2. Синтетические минеральные наполнители.....	41
5.3. Органические наполнители.....	41
6. Лабораторные работы № 1 – 7.....	42
6.1. Цель работ.....	42
6.2. Содержание работ.....	42
6.3. Рецепты резиновых смесей к лабораторным работам № 1-7.....	43
6.4. Определение физико-механических показателей вулканизатов при растяжении.....	45
6.5. Определение твердости резин.....	50
6.6. Испытания резин на многократное растяжение при постоянной максимальной деформации.....	51
6.7. Определение теплообразования, остаточной деформации сжатия, динамической выносливости и динамического модуля.....	55
6.8. Определение истираемости резин.....	59
6.9. Определение плотности резин.....	62
6.10. Определение вязкости резиновых смесей по Муни.....	65
6.11. Контрольные вопросы к лабораторным работам.....	69
Библиографический список.....	71
Содержание.....	74

Электронное учебное издание

Марина Петровна Спиридонова
Александр Федорович Пучков
Оксана Михайловна Новопольцева

Наногетерогенные эластомерные материалы

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2019 г. Поз. № 15.

Подписано к использованию 24.10.2019. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 4,75.

Волгоградский государственный технический университет.

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.

404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.