

Каблов В.Ф., Новопольцева О.М.,  
Спиридонова М.П., Крюкова Д.А.

# РЕЗИНЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

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

Каблов В.Ф., Новопольцева О.М.,  
Спиридонова М.П., Крюкова Д.А.

## Резины со специальными свойствами

*Электронное учебное пособие*



Волжский

2020

УДК. 678.7 (07)  
ББК 35.728  
К 122

Рецензенты:

кандидат технических наук, генеральный директор ООО «Интов-Эласт»

*Куцов А.Н.;*

главный технолог подготовительного производства основного  
производства АО «Волжскрезинотехника»

*Битюкова И.А.*

Издается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного университета

Каблов, В.Ф.

Резины со специальными свойствами [Электронный ресурс] :  
учебное пособие / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, М. П. Спиридо-  
нова, Д. А. Крюкова ; Министерство науки и высшего образования Рос-  
сийской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – Электрон.  
текстовые дан. (1 файл: 445 КБ). – Волжский, 2020. – Режим доступа:  
<http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-3810-5

В учебном пособии описаны основы рецептуростроения резин на основе кау-  
чуков общего и специального назначения. Рассмотрены принципы выбора каучу-  
ков и основных ингредиентов резиновых смесей в зависимости от свойств, предъ-  
являемы к изделиям. Приведены примеры рецептур эластомерных композиций для  
производства шин и резинотехнических изделий со специальными свойствами.

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

Ил. 1, табл. 54, библи.: 22 назв.

ISBN 978-5-9948-3810-5

© Волгоградский государственный  
технический университет, 2020

© Волжский политехнический  
институт, 2020

## Оглавление

<b>1. ШИННЫЕ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ</b> .....	4
1.1 Технологические свойства резиновых смесей.....	4
1.2 Протекторные резины .....	10
1.3 Резины для боковин.....	16
1.4 Резины для обрешивания металлокорда.....	17
1.5 Резины для обрешивания текстильного корда.....	19
1.6 Бортовые резины.....	20
1.7 Резины для герметизирующего слоя .....	22
1.8 Резины для диафрагм форматоров-вулканизаторов .....	23
<b>2. РЕЗИНЫ ДЛЯ РЕЗИНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ</b> .....	25
2.1 Тепло- и агрессивостойкие резины.....	25
2.1.1 Резины на основе бутадиеннитрильных каучуков .....	25
2.1.2 Резины на основе акрилатных каучуков .....	30
2.1.3 Резины на основе фторкаучуков .....	35
2.1.4 Резины на основе силоксановых каучуков.....	42
2.1.5 Резины на основе этиленпропиленовых каучуков .....	54
2.1.6 Резины на основе хлоропреновых каучуков .....	81
2.2 Морозостойкие резины .....	99
2.2.1 Параметры, характеризующие морозостойкость .....	102
2.2.2 Принципы создания морозостойких резин .....	105
2.2.3 Морозостойкость резин на основе различных каучуков.....	116
2.2.4 Области применения морозостойких резин.....	128
2.3 Резины с электрическими и магнитными свойствами.....	1299
2.3.1 Электропроводящие и антистатические резины для РТИ общего назначения.....	129
2.3.2 Магнитные резины.....	139
2.4 Радиационно-стойкие резины.....	147
2.4.1 Радиационная стойкость резин и методы ее оценки.....	147
2.4.2 Радиационная стойкость резин на основе каучуков общего и специального назначения .....	149
2.4.3 Способы защиты резин от радиационного старения .....	155
2.4.4 Влияние эксплуатационных факторов на радиационную стойкость резин .....	160
2.4.5 Типы изделий из радиационно-стойких резин и области их применения .....	161
<b>3. МЕДИЦИНСКИЕ И ПИЩЕВЫЕ РЕЗИНЫ</b> .....	163

# 1. ШИННЫЕ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Для производства шин применяются резиновые смеси на основе каучуков общего назначения: изопреновых (натурального (НК) и синтетического (СКИ-3)), бутадиен-стирольного (БСК, СК(М)С), бутадиенового (СКД), бутилкаучука (БК).

## 1.1 Технологические свойства резиновых смесей

Резиновые смеси для производства протекторов, боковин покрышки, обрезаживания текстильного и металлокорда, бортовые резины, резины для изготовления гермослоя, диафрагм форматоров-вулканизаторов и др. должны обладать оптимальным сочетанием пласто-эластических, адгезионных и конфекционных свойств, достаточными стойкостью к подвулканизации и скоростью вулканизации.

**Вязкость** смесей и их **эластическая восстанавливаемость** определяются молекулярной массой каучука и молекулярно-массовым распределением, типом и содержанием техуглерода и пластификатора. Повышение содержания жидких пластификаторов (нефтяных масел) в большей степени снижает вязкость смесей, но значительно меньше влияет на их эластическую восстанавливаемость. Напротив, увеличение содержания техуглерода (особенно высокоструктурного) повышает вязкость смесей и существенно снижает их эластическую восстанавливаемость.

При *вальцевании смесей* весьма жесткие требования предъявляются к сочетанию **адгезионных свойств** и эластической восстанавливаемости. Низкая адгезия к валкам и высокая эластическая восстанавливаемость делают невозможным переработку смесей из-за «шубления» (смесь не обле-

гает поверхность валков). Наоборот, повышение адгезии позволяет перерабатывать смеси со сравнительно высокой эластической восстанавливаемостью. Однако при слишком высокой адгезии смеси прилипают к валкам. Для смесей с низкой восстанавливаемостью повышение адгезии сверх определенного уровня приводит к переходу смеси на задний, быстро вращающийся валок, что затрудняет нормальную переработку.

Для удовлетворительного *шприцевания* и *каландрования* смесей необходимы определенные вязкость, эластическая восстанавливаемость, стойкость к подвулканизации и адгезия смесей. Вязкость обкладочных смесей, особенно каркасных для обрезинивания кордов с большой плотностью, должна быть сравнительно невысокой для обеспечения необходимой прессовки, отсутствия оголений и переплетения нитей корда. Эластическая восстанавливаемость определяет усадку смесей и полуфабрикатов. Повышенная восстанавливаемость и, следовательно, усадка затрудняет процесс шприцевания смесей из-за появления дефектов «рваная кромка» и «неровная поверхность» профилированной ленты, а также не позволяет обеспечить строгое соблюдение заданных геометрических размеров протекторных заготовок и калибров обрезиненного корда.

По **адгезии к валкам** оборудования смеси на основе различных каучуков располагаются в ряд: БСК > НК > СКИ-3 > СКД. Смесей из СКД вследствие низкой адгезии и высокой эластической восстанавливаемости (связанной с образованием термомеханически прочных каучуко-сажевых структур) «шубят» на вальцах. Эффективным способом повышения адгезии смесей к металлу является введение термопластичных смол – повысителей клейкости. Увеличение содержания масла также повышает адгезию смесей к валкам, но менее эффективно, чем смолы.

**Вальцуемость** смесей с увеличением их наполнения техуглеродом и маслом (при сохранении постоянной вязкости) сначала улучшается. Это связано со снижением эластической восстанавливаемости смесей и повы-

шением их адгезии к валкам. Однако при определенном наполнении вследствие чрезмерной адгезии и низкой восстанавливаемости смеси переходят на задний валок.

**Оптимальное наполнение смеси техуглеродом**, обеспечивающее удовлетворительную обработку смесей на переднем валке, тем выше, чем ниже адгезия каучуков к валкам и больше их восстанавливаемость. В соответствии с этим она уменьшается в ряду смесей на основе ПБ > ПИ > БСК.

По **шприцуемости** смеси из различных каучуков располагаются в ряд, соответствующий уменьшению эластической восстанавливаемости смесей: БСК > НК > СКИ-3 > СКД. Смесей, содержащих 100% СКД и 50-55 масс.ч. техуглерода, практически не шприцуются: заготовки имеют ровную кромку и шероховатую поверхность. Значительно улучшают шприцуемость смесей высокоструктурные типы техуглерода. Увеличение содержания масла ПН-6ш не оказывает существенного влияния на шприцуемость.

Наиболее распространенным и эффективным путем улучшения шприцуемости является одновременное увеличение наполнения смесей техуглеродом (особенно высокоструктурным) и маслом (при сохранении или даже некотором повышении вязкости смесей).

Смеси должны обладать достаточной стойкостью к преждевременной вулканизации при температурах переработки (при шприцевании до 130-140 °С, при каландровании до 105-120 °С). Время подвулканизации по Муни должно составлять не менее 15-20 мин при 130°С для протекторных смесей и при 120 °С – для обкладочных.

**Стойкость смесей к подвулканизации** определяется тремя параметрами: скоростями структурирования и вулканизации, и вязкостью смесей. По скорости структурирования смеси из БСК уступают смесям из СКИ-3 и СКД и, соответственно, превосходят последние по стойкости к подвулканизации. Техуглерод с  $pH > 7$  (типа FIF, НАГ, ISAF и др.) по

сравнению с техуглеродом с  $pH < 7$  (канальный) придает смесям большую стойкость к подвулканизации.

Определяющее влияние на склонность смесей к подвулканизации оказывают содержание серы, тип и содержание применяемого ускорителя вулканизации и замедлителя подвулканизации.

Заготовительно-сборочные процессы предъявляют высокие требования к конфекционным свойствам обкладочных смесей: клейкости и когезионной прочности. Достаточная клейкость смесей необходима для обеспечения монолитности покрышек.

**Конфекционная клейкость и когезионная прочность смесей** зависят, главным образом, от типа каучука. Высокую когезионную прочность обеспечивают ПИ, наименьшую – ПБ. Смеси из БСК занимают промежуточное положение.

Обкладочные резины для текстильного корда должны обладать высокой конфекционной клейкостью и ее стабильностью при хранении. Клейкость резиновых смесей для обрезинивания корда при хранении снижается в основном за счет выцветания серы. При содержании серы менее 1,2-1,5 масс.ч. ее выцветание на поверхность смеси не происходит, так как она адсорбируется техуглеродом. Такое критическое содержание серы зависит от дозировки и типа наполнителя. Интенсивность выцветания прямо пропорциональна содержанию серы в смеси, температуре и времени смешения.

Формирование прочной адгезионной связи в системе резина-корд невозможно без обеспечения удовлетворительного затекания резиновой смеси в кордное полотно в процессе обрезинивания.

Требуемый уровень прессовки зависит, главным образом, от технического уровня и состояния технологического оборудования. Однако применительно к каждому типу оборудования необходим тщательный подбор состава резиновой смеси, обеспечивающий комплекс пластоэластических и

упруговязкостных характеристик.

Затекание резиновой смеси в кордное полотно может быть улучшено при замене части жидких мягчителей на углеводородные смолы, канифоль, а также использованием добавок бутадиенстирольного каучука (БСК-1500 до 20 масс.ч.).

Значение когезионной прочности и модуля упругости, характеризующих способность смесей сопротивляться деформированию при растяжении (каркасность), особенно велико для покрышек радиальной конструкции, и прежде всего малослойных, при сборке которых обкладочные смеси испытывают деформации до 200%.

Необходимость интенсификации процесса вулканизации шин предъявляет повышенные требования к вулканизационным характеристикам шинных смесей: к определяемой при изотермическом процессе скорости вулканизации, ширине плато и максимально допустимой температуре вулканизации. Интенсификация процесса вулканизации достигается путем повышения как скорости вулканизации резин (в основном для грузовых шин), так и температуры процесса (для легковых шин). Возможность увеличения скорости вулканизации резины обычно ограничивается необходимостью обеспечения достаточной стойкости смесей к подвулканизации.

Влияние типа каучука и ТУ на скорость вулканизации обратно их влиянию на стойкость к подвулканизации. Скорость вулканизации возрастает с повышением концентрации серы и особенно ускорителей. Сульфенамидные ускорители снижают (по сравнению с тиазолами) скорость вулканизации резин в начальном (индукционном) периоде, однако в главном периоде вулканизации обеспечивают удовлетворительную скорость (особенно при использовании резин на основе ПИ и ПБ). Для повышения скорости вулканизации применяют в небольших количествах добавки альтакса, дифенилгуанидина, монотиурама к сульфенамидным ускорителям.

**Стойкость к реверсии** при высокотемпературной или длительной

вулканизации резин на основе изопреновых каучуков существенно ниже, чем у резин с применением ПБ и БСК. Значительное улучшение стойкости к реверсии достигается снижением содержания серы при одновременном увеличении содержания ускорителя (так называемые полуэффективные и эффективные вулканизирующие системы). Высокую скорость к реверсии при длительной вулканизации обеспечивают вулканизирующие системы, содержащие дитиодиморфолин.

Вследствие низкой теплопроводности резин достижение оптимальной степени вулканизации в массиве покрышек может сопровождаться значительной перевулканизацией наружной части протектора и первых слоев каркаса. Перевулканизация резин приводит к перегруппировке (реверсии) вулканизационных связей, структурированию или деструкции молекулярных цепей каучука и соответственно к ухудшению механических свойств резин. Некоторое снижение отрицательных последствий перевулканизации достигается применением в брекере и последних слоях каркаса резин с большей скоростью вулканизации, чем у протекторных резин, а также правильным построением режимов вулканизации.

Ранжирование технологических свойств резиновых смесей на основе различных каучуков приведено в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Влияние типа каучуков на технологические свойства резиновых смесей

Технологические свойства	Каучук			
	НК	СКИ-3	БСК	СКД
Конфекционная клейкость	4	3-4	2-3	1
Когезионная прочность	4	3-4	2-3	1
Адгезия к валкам (вальцуемость)	3	2-3	4	1
Шприцуемость	3	2-3	4	1
Эластическая восстанавливаемость	3	2-3	4	1
Стойкость к подвулканизации	1-2	3	4	1-2
Скорость вулканизации	4	3	1	2-3
Стойкость к реверсии	2	1	4	3-4
Оптимальное наполнение техуглеродом	2-3	3	1-2	4
<i>Условные обозначения: 1 – минимальное значение, 4 - максимальное значение (в баллах для сравнения)</i>				

## 1.2 Протекторные резины

Важнейшими эксплуатационными показателями шин являются тягово-сцепные и топливно-экономические характеристики, надежность и ремонтпригодность. Немаловажную роль в их обеспечении играют протекторные резины. Тип каучука, тип и содержание ТУ и пластификаторов, степень вулканизации для протекторных резин выбирают, основываясь на этих требованиях.

Условия эксплуатации неодинаково влияют на износостойкость и сцепление с дорогой шин с протекторными резинами из различных каучуков.

*При эксплуатации шин на дорогах с усовершенствованным покрытием при умеренных температурах* протекторные резины по износостойкости располагаются в ряд: ПБ > ПИ > БСК. А с увеличением интенсивности работы трения (скорости, нагрузки) – ПБ > БСК > ПИ, при повышенных температурах – ПБ > БСК > ПИ.

*На дорогах с неусовершенствованным покрытием* протекторные резины по износостойкости располагаются в ряд: ПИ > БСК > ПБ, причем преимущество резин из БСК и ПИ возрастает по мере повышения жесткости условий и температуры: БСК > ПИ > ПБ.

*По сцеплению с мокрой дорогой при умеренных и повышенных температурах* протекторные резины располагаются в ряд: БСК > ПИ > ПБ. В области пониженных температур (0-5 °С) – ПИ > БСК > ПБ. А при низких температурах (ниже минус 10 °С) резины из ПБ обеспечивают лучшее сцепление со льдом и заснеженными дорогами (ПБ > ПИ > БСК), т.е. резины по сцеплению располагаются в ряд, обратный их температуре испытания.

В таблице 1.2 приведено ранжирование резин на основе промышленных каучуков по технологическим свойствам и важнейшим выходным ха-

рактикам в зависимости от условий эксплуатации.

Таблица 1.2

Ранжирование протекторных резин на основе каучуков общего назначения по влиянию на технологические и технические свойства

Показатель	Резины на основе				
	НК	СКИ-3	БСК без масла	БСК с 37,5 масс, ч масла	СКД
Стойкость к подвулканизации	1-2	2	4	4-5	1-2
Скорость вулканизации	5	4	1	2	4
Стойкость к реверсии	2	1	4-5	4-5	4
Шприцуемость	4	3-4	4-5	5	1
Вальцуемость	4-5	3-4	4-5	5	1
Температура стеклования	4	4	2	1	5
Тангенс угла гистерезисных потерь (tg δ): при 60 °С	1	1	4	5	1-2
при 0 °С	3	3	4	5	1
Коэффициент трения по мокрой поверхности	4	3-4	4-5	5	1
Коэффициент трения по льду: при минус 5-0 °С	5	4-5	3-4	4	1-2
при минус 20 °С	3-4	3-4	2	1-2	5
при малых базах утомления	5	4-5	4	3-4	2
при больших базах утомления	2	2-3	3-4	3	5
Износостойкость: в мягких условиях эксплуатации шин	5	4	4	3-4	3-4
в условиях высокой интенсивности работы трения	2	1	3	3-4	5
в условиях повышенной температуры окружающей среды	3	2-3	4-5	5	4
<i>Условные обозначения:</i> 1 – минимальное значение; 5 – максимальное значение (в баллах для сравнения)					

В протекторных резинах автомобильных шин используют синтетические каучуки общего назначения: СКИ-3, СКД, БСК. Резины из СКИ-3 по комплексу усталостно-прочностных и упруго-гистерезисных показателей приближаются к резинам из НК, но по ряду свойств им уступают. Износостойкость шин с протектором из СКИ-3 в средних и тяжелых условиях эксплуатации на дорогах с усовершенствованным покрытием близка износостойкости шин с протектором из НК, а в жестких – несколько ниже. При

эксплуатации шин в карьерах резины из СКИ-3 по стойкости к порезам, «скопам» и «выкрашиванию» уступают резинам из НК.

БСК придает протекторным резинам высокую стойкость к механическим повреждениям («скалыванию», проколу) и повышает коэффициент трения с мокрой поверхностью. Недостатками резин из БСК являются высокие гистерезисные потери и сравнительно низкая морозостойкость. По динамической выносливости и износостойкости в условиях повышенных температур резины из БСК превосходят резины из СКИ-3. Шины с протектором из БСК превосходят по износостойкости шины с протектором из СКИ-3 в жестких условиях эксплуатации, т.е. при высоких мощностях трения.

СКД придает протекторным резинам такие ценные свойства, как повышенная эластичность, износостойкость, динамическая выносливость и морозостойкость. Вместе с тем резины на основе этого каучука имеют неудовлетворительные технологические свойства, низкий коэффициент трения (на 30-40% ниже, чем у резин из БСК и СКИ-3), низкую стойкость к механическим повреждениям. Модуль внутреннего трения резин ( $K$ ) на основе СКД выше, чем у резин из СКИ-3. Близкие резинам из СКИ-3 эластичность, теплообразование, а также гистерезисные потери в режимах заданной энергии цикла ( $K/E$ ) и особенно в режиме заданного напряжения ( $K/E^2$ ) объясняются высоким динамическим модулем  $E$  резин на основе СКД.

Высокая термоокислительная стойкость и динамическая выносливость при сравнительно низких напряжениях резин из СКД обеспечивает повышенное сопротивление протектора растрескиванию по канавкам рисунка.

Для использования ценных свойств некоторых типов каучуков в рецептуре резин широко применяются комбинации каучуков, позволяющие не только компенсировать недостатки того или иного каучука, но и в ряде

случаев обеспечить более высокие характеристики, чем у резин на основе индивидуальных каучуков. Примером может служить повышенная усталостная выносливость резин на основе ПИ и ПБ. Добавление БСК к ПИ позволяет повысить стойкость резин к реверсии при вулканизации, термоокислительную устойчивость и сцепление с мокрой дорогой.

В то же время введение небольших количеств ПИ в протекторные резины на основе БСК и БСК+ПБ повышает клейкость, прочность связи с брекером и прочность стыка протектора при сборке. Добавки ПБ (20-30 масс, ч.) обеспечивают повышение динамического модуля, стойкости шин к «растрескиванию» по канавкам протектора и морозостойкости. При этом комбинирование ПБ с ПИ и БСК позволяет компенсировать характерные для резин с ПБ неудовлетворительные технологические свойства, склонность к «скалыванию», низкий коэффициент трения.

Температура окружающей среды также существенно влияет на выбор типа каучука. При высоких температурах для грузовых шин целесообразно применять ПИ или ПИ с добавками БСК, для легковых – БСК. При низких температурах для грузовых шин рекомендуется ПИ+ПБ, для легковых шин – БСК+ПБ+ПИ или БСК+ПБ.

Максимальная износостойкость резин достигается в области оптимальной степени вулканизации, которая уменьшается в ряду НК > СКИ-3 > БСК > (СКИ-3+СКД) > (СКИ-3+СКД+БСК) > (БСК+СКД). Необходимо стремиться к повышению степени вулканизации резин до предела, обусловленного сохранением удовлетворительной перерабатываемости смесей, максимальной износостойкости и отсутствием растрескивания и выкрашивания протектора.

**В протекторных резинах малых грузовых шин**, для которых требования по снижению гистерезисных потерь (с точки зрения работоспособности шин) не являются приоритетными, используется в основном комбинация БСК с ПБ (70:30).

Характеристика состава и свойств типовых протекторных резин для грузовых шин различного назначения, применяемых на шинных заводах России и СНГ, приведена в таблицах 1.3 и 1.4.

Таблица 1.3

Типовой состав (масс, ч) и свойства протекторных резин для крупногабаритных и сельскохозяйственных шин

Показатель	Крупногабаритные шины из резин на основе			Сельскохозяйственные шины из резин на основе	
	НК (100)	СКИ-3 +НК (65:35)	СКС-30 АРК (100)	СКИ-3 + СКС-30 АРКМ 15 (70:30)	СКС-30 АРКМ 15 +СКД +СКИ-3 (50:30:20)
Содержание, мас.ч.:					
Техуглерод	45	45	50	60	65
Кремнийорганические наполнители	10	15	-	-	-
Масла	5	8	8	10	14
Свойства резин					
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	15,5	15,0	14,0	9,8	7,8
Условная прочность при растяжении, МПа	28,0	25,0	24,0	20,4	19,0
Относительное удлинение при разрыве, %	480	490	480	530	600
Сопротивление раздиру, кН/м	120	105	55	100	80
Твердость по Шору А	64	65	65	61	65
Эластичность по отскоку, %:					
При 20 °С	44	41	36	31	25
При 100 °С	60	60	56	44	40
Гистерезисные потери К/Е при 100 °С	0,22	0,26	0,31	0,28	0,33
Энергия прорыва, кДж/м <sup>3</sup>	2,0	2,0	2,3	1,40	1,30
Истираемость на приборе МИР-1, м <sup>3</sup> /ГДж	89	95	90	72	66
Коэффициент трения на мокром бетоне	0,58	0,56	0,59	-	-

Таблица 1.4

Типовой состав (масс, ч) и свойства протекторных резин для  
автобусных и грузовых шин

Показатель	Автобусные шины		Грузовые шины			
	ЦМК	Комбинированные	Комбинирование Р			ЦМК
	СКИ-3 +СКД (85:15)	СКИ-3 +СКД (75:25)	СКИ-3 +СКД +БСК (50:30:20)	СКИ-3 +СКД (70:30)	БСК +СКД (70:30)	СКИ-3 (100)
Содержание, масс.ч.:						
Техуглерода	50	55	55	62	65	50
Масла	7	7	8	16	14	5
Свойства резин						
Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа	11,8	12,0	11,0	9,0	9,5	12,3
Условная прочность при растяжении, МПа	25,3	24,5	23,0	18,5	19,0	26,2
Относительное удлинение при разрыве, %	520	500	500	500	530	530
Сопrotивление раздиру, кН/м	95	92	87	63	60	100
Твердость по Шору А	67	64	64	61	60	65
Эластичность по отскоку, %:						
При 20 °С	40	43	36	31	30	40
При 100 °С	55	58	53	48	46	52
Гистерезисные потери К/Е при 100 °С	0,25	0,28	0,33	0,39	0,40	0,25
Истираемость, м <sup>3</sup> /ГДж	74	76	73	72	70	76
Коэффициент трения на мокром бетоне	0,54	0,52	0,55	0,56	0,56	0,58
Относительная износостойкость шин, %	-	100	110	-	119	-
Потери на качение шин, %	-	100	110	-	120	-

**В протекторе легковых радиальных шин**, основными требованиями к которым являются повышение сцепления с мокрой дорогой и низкие гистерезисные потери, в зависимости от категории скорости за рубежом и в СНГ применяются резины на основе 100 масс.ч. БСК или комбинации БСК с ПБ или БСК с ПИ (таблица 1.5).

Таблица 1.5

Типовой состав (масс, ч) и свойства протекторных резин  
отечественных легковых шин

Показатель	Категория скорости		
	С и Т	Н	«Эко»

Содержание, масс.ч.:				
СКС-30АРКМ15	100	83	100	70
СКД	-	17	-	-
СКИ-3	-	-	-	30
Масла ПН-6Ш	3	12	9	7
Техуглерода N220	60	65	65	50
Кремнекислоты	-	-	-	10
Свойства резин				
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	11,5	12,2	11,8	11,5
Условная прочность при растяжении, МПа	21,5	19,2	20,5	22,3
Относительное удлинение при разрыве, %	490	450	480	490
Сопротивление раздиру, кН/м	65	55	62	78
Твердость по Шору А	65	66	67	65
Эластичность по отскоку, %:				
При 20 °С	25	28	23	30
При 100 °С	36	37	34	42
Гистерезисные потери К/Е:				
При 20 °С	0,60	0,57	0,63	0,52
При 100 °С	0,39	0,36	0,41	0,32
Истираемость, м <sup>3</sup> /ГДж	1,95·10 <sup>-3</sup>	1,65·10 <sup>-3</sup>	1,90·10 <sup>-3</sup>	2,10·10 <sup>-3</sup>
Коэффициент трения на мокром бетоне	0,61	0,60	0,63	0,58

### 1.3 Резины для боковин

Разработка рецептур резин для боковин шин типа «Р» проводится в двух направлениях:

- повышение усталостной выносливости и атмосферостойкости резин на основе промышленных типов каучуков;
- разработка рецептуры и технологии изготовления и переработки резин на основе озоностойких каучуков.

Из каучуков общего назначения наибольшей усталостной выносливостью при высоких базах утомления обладают резины из ПБ, а при низких – из ПИ. В соответствии с этим для боковин используется комбинация бутадиеновых и изопреновых каучуков. Оптимальный интервал дозировок ПИ:ПБ равен (30-50):(70-50). Для обеспечения удовлетворительных технологических  свойств и прочности стыка боковины наиболее часто приме-

няется соотношение ПИ:ПБ, равное 50:50. Для улучшения технологических свойств и повышения стойкости к порезам в рецептуру боковины вводят 15-20 масс.ч. БСК. Для повышения усталостной выносливости целесообразно использовать неодимовые полибутадиены и полиизопрены и их сополимеры (СКДИ).

Рецептуры и свойства резин боковин приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.6

Состав и свойства резин боковин грузовых и легковых шин радиальной конструкции по данным лаборатории «Смизерс», США

Показатель	Грузовые шины				Легковые шины			
	Содержание, масс.ч.:							
НК	55	50	50	40	70	45	40	50
БСК без масла	-	-	10	20	-	-	-	15
Цис-1,4-полибутадиен	45	50	40	40	30	55	60	35
Веществ, экстрагируемых ацетоном	9,7	13	11	8	16	23	13	17
Сера	2,0	2,1	2,0	1,6	2,5	2,3	2,4	2,8
Оксид цинка	3,0	3,4	4,5	2,7	2,8	3,1	2,5	3,3
Техуглерод	48	48	44	45	52	45	50	45
Свойства резин								
Твердость по Шору А	63	60	63	62	60	58	64	58
Условное напряжение при 300 %-ном удлинении, МПа	10,5	7,4	8,5	5,8	6,7	5,7	9,4	6,3
Условная прочность при растяжении, МПа	23,0	21,0	19,7	20,7	17,6	16,9	17,9	19,0
Относительное удлинение при разрыве, %	552	600	536	500	584	600	460	610

#### 1.4 Резины для обрезаживания металлокорда

Высокая и надежная прочность связи в резино-металлокорд в значительной мере определяется составом брекерных резин. К брекерным резинам, кроме основных требований высокой адгезии к металлокорду, предъявляются также требования, характеризующие способность удовлетворительно перерабатываться на оборудовании: необходимая вязкость, стойкость к подвулканизации, высокая клейкость, отсутствие выцветания серы в процессе хранения. Резины должны иметь высокую скорость вулканиза-

ции, удовлетворительные прочностные и усталостные свойства, необходимую стойкость к старению, твердость и соответствовать конструкции шин.

При оптимизации состава бреккерных резин в первую очередь следует обращать внимание на влияние того или иного ингредиента на адгезионные свойства смесей к металлокорду.

Таблица 1.7

Типовой состав и плотность резин для обрешивания металлокорда ЦМК и легковых шин ведущих фирм

Показатель	Легковые шины фирмы				ЦМК шины фирмы				
	Мишлен	Файерстоун	Континенталь	Тойо	Гудьир	Бриджстоун	Сумитомо	Мишлен	
Содержание, масс.ч.:									
НК	70	100	100	70	75	100	100	100	100
СКД	30	-	-	30	25	-	-	-	-
Пластификатр	15,6	9,0	12,5	16,0	10,6	8,1	6,0	7,0	3,7
Техуглерод	72,4	64,3	56,5	57,6	60,2	61,4	69,8	71,5	68,9
Сера	6,4	7,6	5,6	5,7	4,8	4,3	5,8	4,6	5,8
Оксид цинка	6,75	7,9	7,74	4,03	7,4	4,2	4,4	4,4	7,5
Оксидакремния	-	-	9,43	7,7	-	6,5	-	-	-
Кобальт	0,15	0,32	0,15	0,07	0,15	0,06	0,10	0,08	0,19
Свойства резин									
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1200	1190	1210	1200	1210	1200	1200	1200	1190

Резины из каучуков СКИ-3, СКД, СКМС-30 АРК по прочности связи с металлокордом не уступают резинам из НК. Выбор типа каучука определяется необходимостью обеспечения требуемых технологических и особенно механических свойств резин. В связи с этим бреккерные смеси изготавливают на основе изопреновых каучуков (НК или СКИ-3), иногда с добавками полибутадиена для получения резин с высокой эластичностью и усталостной выносливостью.

В таблице 1.7 представлены типовые рецепты бреккерных резин зарубежных фирм.

## 1.5 Резины для обрезаживания текстильного корда

Каркасные резины обычно изготавливают на основе натурального или синтетического изопренового каучука. В условиях действия повышенных динамических нагрузок применяют комбинации СКИ-3+СКД (80:20), а повышенных температур – СКИ-3+ БСК (80:20).

В таблице 1.8 приведен состав и свойства резиновых смесей для обрезаживания текстильного корда.

Таблица 1.8

Состав и свойства резин для обрезаживания текстильного корда

Показатель	Брекер грузовых и окладка легковых шин Д	Каркас шин				
		Грузовых Р	грузовых Д		легковых Р с кордом	
			грузоподъемность		анидным	полиэфирным
более бт	до бт					
Содержание, масс.ч.:						
БСК	-	-	-	30	-	-
СКИ-3 (НК)	75	100	100	70	100	100
СКД	25	-	-	-	-	-
Регенерат	-	-	15	20	-	-
Сера	2,2	2,2	2,1	2,0	2,5	2,4
Сульфенамид Ц	1,2	0,8	0,8	0,7	1,2	1,2
Тиазол 2 (МБЦ)	-	0,3	0,2	0,2	-	-
Фталевый ангедрид	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-
Сантогард РVI	-	-	-	-	0,3	0,2
Гексол ЗВИ	0,8	0,8	1,0	0,8	0,8	-
Модификатор РУ	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-
Малеид Ф (МФБМ)	-	-	-	-	-	3,0
Оксид цинка	5,0	4,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеарин	1,0	1,0	2,0	2,0	1,0	1,0
Канифоль	2,0	2,0	1,0	1,0	2,0	2,0
Асфальтено-смолистый мягчитель	5,0	-	5,0	4,0	3,0	3,0
Углеродородная смола	3,0	3,0	-	-	-	-
Масло ПН-6Ш	5,0	10,0	5,0	5,0	6,0	5,0
Диафен ФП	0,5	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0
Техуглерод N550	40,0	40,0	45,0	45,0	25,0	-
Техуглерод N330	15,0	10,0	-	-	30,0	50,0
Кремнекислота	-	-	-	-	-	5,0
<b>Свойства резин</b>						
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	13,0	11,0	8,0	7,3	13,5	14,0
Условная прочность при растяжении, МПа	23,5	21,5	22,0	18,5	21,0	21,0

Относительное удлинение при разрыве, %	520	520	590	570	490	510
--	-----	-----	-----	-----	-----	-----

## 1.6 Бортовые резины

К бортовым резинам грузовых и легковых шин относятся резины для изоляции бортовой проволоки, резины для износостойкой бортовой ленты радиальных шин, для обрезинивания текстильного корда бортовой ленты диагональных шин, резины наполнительного шнура (Таблица 1.9).

В ряде конструкций шин имеется бортовая лента из натуральной или синтетической ткани квадратного переплетения, обрезиненная специальной резиной.

**Резины для изоляции бортовой проволоки** грузовых и легковых шин по составу принципиально не различаются. Резиновые смеси для них должны иметь высокие когезию и адгезию, позволяющие проводить процесс обрезинивания на кольцеделательном агрегате, работающем в автоматическом режиме, и обеспечивающие хорошую адгезию к латунированной или бронзированной бортовой проволоке. Это достигается применением в резине комбинации изопренового и бутадиенстирольного каучуков в соотношении (70-80):(30-20) и заменой большей части жидких мягчителей на твердые (асфальтено-смолистый пластификатор или углеводородные смолы) при высоком наполнении техуглеродом типа FEF или сочетанием техуглеродов типов FEF и HAF. Для повышения адгезии к проволоке увеличивают соотношение серы к ускорителю (3:1).

**Резины для износостойкой бортовой ленты радиальных шин** должны обладать в невулканизованном состоянии высокой жесткостью и низкой восстанавливаемостью, а в вулканизованном – хорошей износостойкостью. Бортовые износостойкие ленты для грузовых и легковых радиальных шин по составу близки между собой и могут различаться только

содержанием пластификаторов и повысителей клейкости. Резины содержат комбинацию бутадиенстирольного каучука с изопреновым (60:40) и наполнена техуглеродом N550 и N220 (40:40).

**Резины для обрешивания текстильного корда бортовой ленты диагональных шин** состоят из смеси на основе 60 масс.ч. БСК и 40 масс.ч. СКИ-3, наполненной 55 масс. ч. техуглерода N 330. Для снижения стоимости и улучшения технологических свойств в них вводят 25 масс.ч. регенерата.

**Резины наполнительного шнура** грузовых и легковых шин различаются по своим упруго-жесткостным характеристикам. В грузовых шинах, где применяется высокий наполнительный шнур, достигающий зоны максимальных деформаций боковой стенки шины, он должен обладать в первую очередь высокой динамической выносливостью. Главной функцией низкого наполнительного шнура легковых шин является повышение жесткости бортовой зоны, поэтому он должен обладать высокой твердостью.

Резины наполнительного шнура содержат 100 масс.ч. изопренового каучука или его комбинации с БСК или СКД в соотношении (70-80):(30-20). В качестве наполнителей обычно применяют комбинацию полуактивного техуглерода FEF и активного ISAF примерно в равном соотношении с общим содержанием 70-80 масс.ч.

Таблица 1.9

Состав и свойства бортовых резин грузовых и легковых шин радиальной (Р) и диагональной (Д) конструкций

Показатель	Наполнительный шнур		Бортовая лента		Изоляция бортовой проволоки для грузовых и легковых шин
	Для грузовых шин Р и Д и легких шин Д	Для легковых шин Р	Для обрешивания текстильного корда для грузовых и легковых шин Д	Износостойкая для грузовых и легковых шин Р	

Содержание, масс.ч.:					
СКИ-3	70,0	80,0	40,0	40,0	70,0
СКС-30АРКМ-15	30,0	20,0	60,0	60,0	30,0
Регенерат РШТ	-	-	25,0	-	-
Сера молотая	4,0	-	2,2	2,2	4,0
Сера полимерная (Кристекс ОТ-33)	-	5,3	-	-	-
Сульфенамид М	-	-	-	1,2	1,3
Сульфенамид Ц	1,4	1,9	1,3	-	-
Сантогард РVI	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3
Цинковые белила	5,0	10,0	5,0	4,0	5,0
Стеарин технический	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Модификатор РУ	-	1,5	-	-	-
Смола СФШ-1	-	10,0	-	-	-
Канифоли	1,0	3,0	-	2,0	2,0
Углеводородные смолы	3,0	2,0	-	2,0	3,0
Асфальтено-смолистый пла- стификатор	5,0	-	6,0	-	10,0
Масла ПН-6Ш	3,0	5,0	8,0	2,0	2,0
Защитный воск	-	-	3,0	1,5	3,0
Диафен ФП	0,5	0,5	1,0	1,0	-
Ацетонанил Р	-	-	-	1,0	0,5
Техуглерод N550	40,0	40,0	-	40,0	50,0
Техуглерод N330	-	-	55,0	-	20,0
Техуглерод N220	20,0	35,0	-	40,0	-
Пластичность, усл.ед.	0,33	0,20	0,28	0,20	0,27
Условное напряжение, МПа, при удлинении:					
300 %-ном	-	-	6,0	-	9,5
200 %-ном	8,51	5,0	-	12,5	-
Условная прочность при рас- тяжении, МПа	19,6	16,5	15,5	19,0	19,5
Относительное удлинение при разрыве, %	430	220	580	350	430
Твердость по Шору А, усл.ед.	75	88	-	77	74

## 1.7 Резины для герметизирующего слоя

Герметизирующий тонкостенный резиновый слой в бескамерной шине предназначен для обеспечения необходимых герметичных характеристик, в частности, сохранения внутреннего и снижения внутрикарасного давления в шине в процессе ее длительной эксплуатации. При повышенной газопроницаемости резины герметичность шин снижается и в результате потери давления в шине повышается сопротивление качению, износ протектора, увеличивается расход топлива. Кроме того, воздух, нахо-

дящийся под давлением в шине, диффундируя через резину герметизирующего слоя в каркас, увеличивает внутрикаркасное давление, что дополнительно способствует расслоению и разрушению шины.

В таблице 1.10 приведены относительные воздухо- и влагопроницаемость резин на основе различных каучуков.

Таблица 1.10

Относительная воздухо- и влагопроницаемость резин для герметизирующего слоя на основе различных каучуков при 65 °С

Резина на основе каучука	Воздухопроницаемость	Влагопроницаемость
НК (100)	8,3	13,3
Бутадиенстирольного (100)	6,8	11,0
Хлоропренового (100)	3,5	9,0
Галобутилкаучука:		
60 масс.ч.	3,1	3,0
100 масс.ч.	1,0	1,0

Резины на основе галогенированных бутилкаучуков по сравнению с резинами на основе каучуков общего назначения имеют в 7-8 раз меньшую воздухопроницаемость и в 11-13 раз меньшую влагопроницаемость.

Низкая проницаемость резин с галобутилкаучуками объясняется наличием большого количества метильных групп, перекрывающих друг друга, а также линейным строением молекулярной цепи, обеспечивающим плотную молекулярную упаковку, которая препятствует диффузии газов.

Основное отличие галобутилкаучука от других каучуков, применяемых в производстве шин, обеспечивает его основной вулканизирующий агент – оксид цинка.

## 1.8 Резины для диафрагм форматоров-вулканизаторов

Для вулканизации шин в форматорах-вулканизаторах различных типов используют вулканизационные диафрагмы. В процессе эксплуатации

диафрагмы подвергаются многократным деформациям изгиба и растяжения при высоких температурах теплоносителей, подаваемых под давлением в их внутреннюю полость. В связи с этим резины для диафрагм должны отвечать следующим требованиям:

- высокая стойкость к тепловому старению и температуростойкость в среде пара и перегретой воды (до 200 °С);
- малые остаточные деформации и высокая эластичность при температурах эксплуатации;
- повышенная усталостная выносливость при многократных деформациях изгиба и растяжения при высоких температурах.

Указанные требования обеспечиваются применением резин на основе бутилкаучука, вулканизованного алкилфенолоформальдегидными смолами. Бутилкаучук в следствие низкой ненасыщенности характеризуется высокой стойкостью к окислительным процессам. Низкая газопроницаемость бутилкаучука обеспечивает высокую работоспособность диафрагм в процессе эксплуатации. Алкилфенолоформальдегидные смолы образуют между молекулами полимера термостабильные связи ( $—C—C—$  и  $—CO—C—$ ), существенно превосходящие по термостойкости серные. Введение хлоропеновых каучуков позволяет повысить скорость вулканизации резин на основе бутилкаучука со смолами.

В качестве примера в таблице 1.11 приведен состав смеси, применяемый в ОАО «Ярославский шинный завод».

Таблица 1.11

Типовой состав резиновой смеси для изготовления диафрагм

Ингредиент	Состав смеси	
	Масс.ч. На 100 масс. ч каучука	% масс.
Бутилкаучук БК-1675*	100,00	57,39
Смола 101Л	5,83	3,36
Наитрит ДП (пластикат) (Бай-прен)	3,18	1,82
Белила цинковые	3,07	1,76
Кислота стеариновая	3,00	1,72

Масло ПМ	5,00	2,87
Битум строительный БН 90/10	4,17	2,39
Техуглерод П234 (пакетный)	50,00	28,69
Всего	174,25	10,00
*Вязкость по Муни 51±2		

## **2. РЕЗИНЫ ДЛЯ РЕЗИНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

### **2.1 Тепло- и агрессивостойкие резины**

Теплостойкость РТИ обеспечивается в основном теплостойкостью каучука. В таблице 2.1 представлены данные о максимальных температурах эксплуатации изделий на основе различных каучуков.

Таблица 2.1

Максимальный температурный предел эксплуатации некоторых каучуков

Температурный предел эксплуатации, до ... <sup>0</sup> С	Каучук
120	Уретановый
130	Полисульфидный (тиоколы)
150	НК, СКИ, СК(М)С, СКД, Карбоксилатные каучуки ( – СООН)
170	СКН, ХСПЭ
180	ПХ, АК
180	СКМВП
190	БК
200	СКЭП(Т)
300	ФК, СКТ

#### **2.1.1 Резины на основе бутадиеннитрильных каучуков**

Ненаполненные резины на основе бутадиеннитрильных каучуков (БНК) имеют низкие механические и эластические характеристики, так как являются некристаллизующимися каучуками. Технический интерес представляют резины на основе БНК, наполненные техуглеродом. Условная прочность при растяжении ненаполненных резин на основе БНК с увеличением в них нитрила акриловой кислоты повышается с 1,4-1,9 МПа (для БНК-18) до 2,9-3,8 МПа (для БНК-26) и 4,8-5,8 МПа (для БНК-40).

В зависимости от состава резиновой смеси условная прочность при растяжении наполненных резин из БНК колеблется от 10 до 30 Мпа.

Резины имеют высокую износостойкость (на уровне износостойкости резин на основе НК) и низкую газопроницаемость, но плохую эластичность (по сравнению с резинами из НК, БСК, ХПК) и высокое теплообразование. При повышении содержания НАК возрастают прочность, твердость, гистерезисные потери, износостойкость, стойкость к алифатическим углеводородам и маслам, термостойкость, уменьшается набухание резин в неполярных растворителях (смесь изооктана с толуолом), но снижаются эластичность и морозостойкость резин и увеличивается набухание в полярных (ацетон, метилэтилкетон) растворителях.

**Вулканизирующая система** содержит серу (плохо растворимую в БНК) или ее доноры, ускорители и активаторы вулканизации. Отношение содержания серы к содержанию ускорителя ниже, чем в резиновых смесях на основе изопреновых каучуков (НК, СКИ) или БСК, и уменьшается при повышении количества НАК в каучуке. В таблице 2.2 представлены рецепты серных вулканизирующих систем для бутадиеннитрильных каучуков.

Термостойкость резин из БНК с такими системами мала.

В термостойких резинах применяют *эффективные вулканизирующие системы*, включающие, например (масс. ч.):

- 1) серу – 0-0,5; ТМТД – 2,5-5; МБТ – 0-1 или ЦБС – 1-2;
- 2) ДТДМ – 2, ТМТД – 2, ДБТД – 2.

Активаторы вулканизации включают  $\text{ZnO}$  3-5 масс.ч. оксида цинка, 0,5-1 масс.ч. жирной кислоты. По прочностным показателям наиболее  $\text{ZnO}$  термостойкими являются вулканизаты, содержащие токсичные оксид и диэтилдитиокарбамат кадмия («кадматные вулканизаты»). Пероксидная вулканизация обеспечивает максимальную термостойкость резин при сжа-

тии.

Таблица 2.2

Серные вулканизирующие системы для бутадиеннитрильных каучуков

Ингредиенты	Дозировка, масс.ч.
Сера	2-2,5
2-меркаптобензтиазол (МБТ)	1,2-1,6
Дифенилгуанидин (ДФГ)	0,2-0,5
Сера	1,5-2,5
МБТ или ди(2-бензтиазол)дисульфид (ДБТД)	1-1,5
Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД)	0,1-0,3
Сера	1-2,5
ТМТД	0,3-1
МБТ или ДБТД	0-1
Сера	0,5-1
N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид (ЦБС)	0,3-0,8
ДБТД	0,5-1

**Наполнители** содержат (масс, ч.): активный (не более 50), полуактивный или малоактивный (не более 100) техуглерод, мелкодисперсную кремнекислоту, силикаты и оксиды металлов, другие минеральные наполнители (не более 130). Активный техуглерод обеспечивает высокие прочностные показатели и износостойкость, но снижает термостойкость резин.

**Пластификаторы и мягчители** вводятся в количестве не более 30 (предпочтительно 5-15) масс.ч. Сложные эфиры (себацинаты, фталаты, адипинаты, дибутилкарбитолформаль, триэтиленгликольдикаприлат, низкомолекулярный полипропиленсебацинат и др.) повышают морозостойкость, природные и синтетические смолы (кумаронинденовые, канифоли, фенолоформальдегидные и др.) повышают клейкость, продукты нефтяного происхождения (рубракс, АСМГ и др. высокоароматизированные продук-

ты) немного ухудшают прочностные свойства.

**Антиоксиданты для защиты от термического старения** на воздухе: N-изопропил-N'-фенил-*n*-фенилендиамин, N,N'-ди- $\beta$ -нафтил-*n*-фенилен-диамин, продукт взаимодействия дифениламина с ацетоном (Ацетонанил), олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохиолин, 2-меркаптобензимидазол (МБИ) вводятся в количестве не более 2 масс.ч.

При взаимодействии различных антиоксидантов термостойкость резин может значительно понижаться. Для повышения термостойкости рекомендуют вводить в резиновую смесь синергические композиции кадмиево-бариевых мыл жирных кислот и пентаэритрита.

**Наиболее термомаслостойки** резины из БНК, вулканизованные «кадматной» системой и органическими пероксидами. Максимальная температура длительной (1000 ч) и кратковременной (168 ч) их эксплуатации в масле ASTM № 3 составляет соответственно 135-149 и 177 °С. В некоторых средах, например, в трансмиссионном и машинных маслах, срок службы резин, вулканизованных «кадматной» системой, в 2-3 раза выше.

Минимальное сопротивление термическому старению имеют резины, вулканизованные серой. Применение эффективных систем вулканизации позволяет значительно замедлить снижение показателей свойств после старения, особенно в резинах, содержащих минеральные наполнители. Вулканизацию термостойкой резины из БНК рекомендуется проводить с использованием 3 масс.ч. ТМТД и 0,2 масс. ч. серы.

Высоким сопротивлением термическому старению обладают пероксидные вулканизаты с минеральными наполнителями. Добавление небольшого количества серы и сульфенамида несколько улучшает механические свойства этих резин, но уменьшает их сопротивление термическому старению. Для повышения термостойкости рекомендуется применять небольшое количество органического пероксида в сочетании с триметилпропаном, триметакрилатом, N,N'-*m*-фенилендималеимидом, триалли-

лизоциануратом или другими соагентами вулканизации. Пероксидные вулканизаты БНК исключительно стойки к деструкции, но подвержены сшиванию при длительном термическом старении на воздухе. Моносульфидные поперечные связи в вулканизатах БНК окисляются с образованием сульфоксидов, способствующих дальнейшему сшиванию макромолекул каучука.

«Кадматная» вулканизирующая система существенно повышает термостойкость резин из БНК. При этом образуются моносульфидные поперечные связи, но не выделяются побочные продукты вулканизации, способствующие сшиванию каучука при термическом старении. В результате «кадматный» вулканизат в отличие от серного и тиурамного, практически не сшивается в условиях эксперимента по изучению особенностей термического старения. Но «кадматная» система вулканизации не всегда эффективна для всех БНК.

Применение «кадматной» системы вулканизации позволяет повысить рабочую температуру резин на основе БНК на воздухе от 120 до 150°C. Однако широкое промышленное применение этой системы, по-видимому, затруднено вследствие ее токсичности.

Замена оксида цинка на оксид кадмия придаёт повышенную термостойкость не только при использовании «кадматных» систем, но и при вулканизации донорами серы. При этом лучшим наполнителем является техуглерод, а не минеральные наполнители. Максимальное сопротивление термическому старению имеют специальные термостойкие каучуки, однако не менее эффективны БНК, содержащие связанные антиоксиданты.

Повышение дисперсности (активности) техуглерода снижает сопротивление термическому старению резин на основе БНК. Часто диоксид кремния обеспечивает более высокую термостойкость резин по сравнению с техуглеродом. Рекомендуются также такие минеральные наполнители, как оксиды магния и алюминия. В качестве мягчителей рекомендуются ру-

бракс, АСМГ, кумаронинденовая, стиролинденовая смолы, полиэферы, нафтолен, жидкий БНК.

**Изделия из резин на основе БНК.** Изделия из резин на основе БНК используются в нефтеперерабатывающей, нефтехимической, автомобильной, авиационной, горнодобывающей и других отраслях промышленности. Ассортимент изделий очень разнообразен и включает уплотнители, прокладки, рукава, маслостойкие транспортерные ленты, втулки, мягкую тару для масел и горючего, технические пластины, шланги, амортизаторы, прорезиненные ткани, шпатлевки, печатные валы, электронагревательные элементы, покрытия для полов, антистатическую обувь, покрытия различного назначения, рубероид, клеи, изделия пищевого и медицинского назначения и многие другие.

### **2.1.2 Резины на основе акрилатных каучуков**

Резины на основе акрилатных каучуков (АК) помимо двойных или тройных сополимеров акриловой или метакриловой кислот с виниловыми мономерами, обеспечивающими способность каучука к вулканизации, содержат вулканизирующие агенты, ускорители, активаторы, стабилизаторы, наполнители и другие ингредиенты.

Насыщенность основной цепи и наличие полярных боковых групп у основного мономера обеспечивают АК высокую тепломаслостойкость, более объемные боковые группы алкоксиалкилакрилата позволяют улучшать низкотемпературные свойства АК, функциональная группа сомономера обеспечивает способность каучука к вулканизации. В качестве «сшивающего» сомономера могут использоваться соединения с эпоксигруппой (аллилглицидиловый эфир) или с активным галогеном (2-хлорэтилвиниловый эфир, винилхлорацетат и др.) или с карбоксигруппой.

Функциональная группа «сшивающего» сомономера определяет

возможность применения того или иного вулканизирующего агента: для эпоксидных типов акрилатных каучуков – ДМДТК Zn и Fe, для галогено-содержащих типов – композиция мыло-сера, для сополимеров с метакриловой кислотой – фенолформальдегидные смолы с хлорсодержащими соединениями, с карбоксигруппой – карбамат гексаметилендиамина (ГМДА) с гуанидином. Все типы АК способны вулканизоваться аминами и их производными (соли ГМДА) в композиции с серой или ее донорами, тиокарбамидом, бензоатом аммония, органическими пероксидами, сочетанием оксидов металла с полиспиртами и другими соединениями. Выбор вулканизирующего агента обусловлен также методами переработки и требуемым уровнем физико-механических свойств вулканизатов (таблица 2.3).

В зависимости от типа и соотношения сомономеров в АК и используемой вулканизирующей группы получаемые на их основе резины работоспособны продолжительное время в интервале температур от минус 20 до 180 °С, а морозостойкие – от минус 40 до 170 °С. Они стойки к воздействию автомобильных масел, смазок, топлив и, что особенно важно, резины на основе АК противостоят воздействию горячих масел, в том числе, серусодержащих, в которых быстро затвердевают резины на основе бутадиеннитрильных каучуков. По стойкости к большинству рабочих сред вулканизаты АК близки к вулканизатам бутадиен-нитрильного каучука со средним содержанием НАК, но в отличие от последних обладают высокой озоно- и светостойкостью и значительно превосходят их по динамическим и адгезионным характеристикам, а также по стойкости к накоплению остаточной деформации сжатия при повышенных температурах (последнее свойство оптимизируется для некоторых типов АК после термостатирования вулканизатов).

Таблица 2.3

Влияние вулканизирующих агентов на свойства резиновых смесей и вулканизатов

Вулканизирующий агент	Характеристика вулканизатов
-----------------------	-----------------------------

Эпоксидный каучук: Тоа Acron AR-601, Тоа Acron AR-740 и др.	
Диметилдитиокарбамат цинка (ДМДТК Zn) (2,0 масс.ч.)	Стандартный вулканизующий агент. Быстрая вулканизация. Хорошая теплостойкость
Диметилдитиокарбамат железа (ДМДТК Fe) (1,0 масс.ч.)	Хорошая стабильность в начальной стадии вулканизации. Отличные технологические свойства. Несколько пониженная теплостойкость по сравнению с ДМДТК Zn
Комбинация ДМДТК Zn (1,0 масс.ч.) и ДМДТК Fe (0,5 масс.ч.)	Хорошая стабильность в начальной стадии вулканизации при высокой скорости вулканизации
Гексаметилендиаминкарбамат (0,5 масс.ч.)	Быстрая вулканизация при некоторой склонности к подвулканизации. Хорошая стойкость к накоплению ОДС. Пригоден для шприцевания
Бензоат аммония (1,0 масс.ч.)	Умеренная скорость вулканизации. Отличные теплостойкость и стойкость к накоплению ОДС. Необходимо использование стеарата Zn для снижения адгезии резин к пресс-формам
Дипентаметилендиурамтетрасульфид (1,0 масс.ч.) и стеарат натрия (3,0 масс. ч.)	Небольшая скорость вулканизации. Используется для вулканизации массивных изделий
Галогенсодержащий каучук: Тоа Acron AR-801, Тоа Acron AR-840 Тоа Acron AR-825, Тоа Acron AR-860 и др.	
Порошкообразная сера (0,3 масс.ч.), стеарат калия (0,3 масс.ч.) и стеарат натрия (2,5 масс.ч.)	Стандартная вулканизирующая группа для быстро-вулканизирующихся галогенсодержащих каучуков. Хорошая стабильность в начальной стадии вулканизации при ее высокой скорости. Отличные теплостойкость и стойкость к накоплению ОДС
Дипентаметилендиурамтетрасульфид (0,4 масс.ч.), стеарат калия (0,3 масс.ч.) и стеарат натрия (2,5 масс.ч.)	Незначительное снижение скорости вулканизации по сравнению с предыдущей серусодержащей системой. Отличная стойкость к подвулканизации. Лучшая диспергируемость, чем при использовании серы
Бензоат аммония (1,5 масс.ч.)	Средняя скорость вулканизации, высокая стойкость к подвулканизации, но затруднена выемка из пресс-формы
N,N-Дидипентаметилендиурамтетрасульфид	Умеренная скорость вулканизации, однако возможна подвулканизация. Несколько худшая теплостойкость и стойкость к накоплению ОДС, чем при использовании других вулканизирующих систем
Смесь тритиоцианурата цинка (1,0 масс.ч.) и дитиокарбамата цинка (2,0 масс. ч.)	Быстрая вулканизация, отличная стойкость к накоплению ОДС. Несколько пониженные относительное удлинение и теплостойкость, худшая стойкость к подвулканизации, трудность распределения тритиоцианурата

Резины характеризуются высокой стойкостью к многократным деформациям, удовлетворительной износостойкостью, низкой газопроницаемостью, высокими вибродемпфирующими характеристиками. После старения резин при 150 °С в течение 72 ч на воздухе показатели их свойств изменяются на 30-50 % от исходных значений при небольшом (2-10 ед.) повышении твердости; при старении в маслах термостойкость резин выше. Резины из АК не стойки в перегретой и кипящей воде (подвергаются гидролизу), в кислотах, щелочах, спиртах, хлорированных углеводородах и дизфирных жидкостях.

В качестве термостабилизаторов в зависимости от типа каучука и природы вулканизирующего агента используют дибутилдитиокарбамат никеля, полимеризованный триметилдигидрохинолин, аминокс, производные дифениламина.

Резины из АК применяют в основном для автомобильных деталей (сальников, прокладок, маслоотражательных колпачков, свечей зажигания), тепломаслостойких рукавов, ремней, конвейерных лент; для футеровки баков и цистерн, для типографских валков, маслостойких амортизаторов, для деталей машин и приборов, кабелей и других тепломаслостойких изделий.

В таблицах 2.4 – 2.6 приведены рецептуры теплостойких резин из АК для различных изделий. Перспективно применение резин на основе АК в ряде областей, где используются дорогостоящие фторкаучуки, поскольку они имеют значительно более низкую стоимость.

Таблица 2.4

Состав и свойства акрилатных резин для уплотнителей валов (сальников)

Ингредиенты	Дозировка, масс.ч					
	1	2	3	4	5	6
ТоаАсронAR-740	100	-	-	-	-	-
Тоа Асрон AR-840	-	100	-	-	-	-
Тоа Асрон AR-801	-	-	100	100	100	100
Стеариновая кислота	1	1	1	1	1	1
Структол WB-16	-	2	2	2	-	-

Структол WB-212	-	-	-	-	2	2
Стеарат цинка	1,5	-	-	-	-	-
Парафин	-	-	-	-	2	2
Дифениламин (Naugard 445)	-	1,5	2	2	2	2
Фенилендиамин (Nocrac630S)	2	-	-	-	-	-
ТУ HAF	20	30	-	-	-	-
ТУ MT	60	60	-	-	-	-
ТУ FEF	-	-	20	25	25	30
Графит	10	10	10	10	10	10
Кремнекислота	-	-	30	30	30	30
Микротальк	-	-	40	50	25	35
Диатолит (Celite 505)	20	20	-	-	-	-
Силан А-189	0,5	0,25	0,5	0,5	-	-
Силан А-1100	-	-	-	-	0,5	0,5
Santogard PVI	-	0,3	0,5	0,5	-	-
Vulkalent EC (производное сульфонида)	1	-	-	-	0,5	0,5
ДМДТК Zn	0,5	-	-	-	-	-
ДМДТК Fe	-	0,3	0,2	0,2	-	-
Сера	-	0,3	0,2	0,2	-	-
Стеарат калия	-	3	3	3	-	-
Стеарат натрия	-	-	-	-	-	-
RF-3752 (смесь тримеркаптоцианурата и акрилатного каучука)	-	-	-	-	1	1
ДМДТК Zn	-	-	-	-	2	2

Таблица 2.5

**Состав и свойства акрилатных резин для колец круглого сечения  
и уплотнителей**

Ингредиенты	Дозировка, масс.ч				
	1	2	3	4	5
ТоаАсронAR-840	100	100	100	-	-
Тоа Асрон AR-860	-	-	-	100	-
Тоа Асрон AR-825	-	-	-	-	100
Стеариновая кислота	1	1	1	1	1
Структол WB-16 *	2	2	2	2	2
Парафин	1,5	1,5	1,5	-	2
Naugard 445 **	2	2	2	2	2
ТУ HAF	20	30	50	50	40
ТУ SRF	40	55	40	40	45
Santogard PVI ***	0,2	0,2	0,2	0,3	-
Сера	0,2	0,2	0,2	0,2	-
Стеарат калия	0,3	0,3	0,3	0,2	-
Стеарат натрия	2,5	2,5	2,5	2,5	-
ДМДТК Zn	-	-	-	-	2
RF-3752 ****	-	-	-	-	1

\* Диспергатор – металлическая соль высших жирных кислот

\*\* Антиоксидант – производное дифениламина

\*\*\* Замедлитель подвулканизации – N-циклогексилтиофталимид

\*\*\*\* Вулканизирующий агент – смесь тримеркаптоцианурата и акрилатного каучука

Примечание. Рецептуры 1, 2 и 3 даны для резин с твердостью 60, 70, 80 ед.: рецептуры 4 и 5 – для резин с повышенной морозостойкостью при пониженных ОДС.

Таблица 2.6

**Состав и свойства акрилатных резин для шприцованных изделий,  
вулканизованных в открытом паре**

Показатель	Номер рецептуры		
	1*	2**	3***
ТоаAcronAR-840	100	-	-
ТоаAcronAR-860	-	100	100
Стеариновая кислота	1	1	1
Структола WB-16	2	2	2
Naugard 445	2	2	2
ТУ HAF	-	60	70
ТУ MT	-	30	20
ТУ MAF	75	-	-
Тиокол TP-759	5	-	10
Santogard PVI	0,3	0,3	0,3
Сера	0,2	0,2	0,2
Стеарат калия	0,2	0,2	0,2
Стеарат натрия	2,5	2,5	2,5

\* Для трубок воздуховода.  
 \*\* Для маслоохлаждающих шлангов.  
 \*\*\* Для шлангов управления воздушного потока.

### 2.1.3 Резины на основе фторкаучуков

Резины на основе фторкаучука (ФК) отличаются от резин на основе углеводородных каучуков следующим:

- для них не применяются активные наполнители;
- доля наполнителя в резиновой смеси обычно не превышает 20-25 % масс.;
- как правило, вместо пластификаторов в них применяют «технологические добавки» (до 2 % от массы каучука);
- резины на основе ФК, содержащих звенья  $-CF_2-CH_2-CF(CF_3)-$ , могут эксплуатироваться длительно при 250 °С, кратковременно – при 300 °С;
- резины из ФК типа 1 устойчивы в течение продолжительного времени в углеводородных срезах (в топливе, масле и т.п.), неорганических кислотах и окислителях, высших органических кислотах и спиртах (с числом углеводородных групп более 8-10), и не устойчивы к действию низ-

ших кетонов, сложных эфиров, простых эфиров этиленгликоля независимо от их молекулярной массы, простых эфиров типа метил-трет-бутилового, тетрагидрофурана, диоксана, низших алифатических и ароматических аминов (первичных, вторичных и третичных), растворам щелочей;

– резины из ФК типа 2 на основе перфторкаучуков, не содержащие в макромолекуле атомы водорода, могут эксплуатироваться длительно при 300 °С;

– резины из ФК типа 2 на основе перфторкаучуков устойчивы практически ко всем химическим средам, кроме подобных по структуре хладон (фреонов), в которых они набухают, а также первичных аминов при температурах выше 150-200 °С;

– резины из ФК типов 1 и 2 (кроме группы 4) обратимо теряют эластичность при температуре от минус 10 до минус 20 °С;

– резины из ФК группы 4 – морозостойких сополимеров перфторалкилвиниловых эфиров могут работать при температуре от минус 40 до минус 50 °С в зависимости от их строения;

– резины из ФК всех типов имеют низкое сопротивление раздиру, особенно низко оно у резин из перфторкаучуков типа 2.

Условная прочность резин из ФК составляет 12-20 МПа при относительном удлинении от 120 до 250 %. При температурах выше 80-100 °С прочность резин из ФК типа 1 снижается примерно на 30-50 %, но восстанавливается при охлаждении. Эластичность резин из ФК невелика и не превышает 20 %. Резины из всех ФК, кроме каучуков типа Aflas, слабо противостоят кессонному эффекту.

В качестве вулканизирующих систем для ФК в настоящее время используются бисфенольные (диольные) и пероксидные системы, причем последние можно применять только с ФК, содержащими в молекуле атомы брома, хлора или иода, а также фторкаучуки типа Aflas. Для вулканизации смесей на основе каучука СКФ-32 рекомендуется использовать также эко-

логически безопасный медон-комплект.

Разработанные в 60-х годах XX столетия вулканизирующие агенты бифургин для каучука СКФ-26 и СИМ для каучука СКФ-32 применять не рекомендуется из-за высокой токсичности как самих ингредиентов, так и образующихся из них при вулканизации летучих веществ: из бифургина – фурфурола и гексаметилендиамина, из СИМ – *o*-цианофенола и фенола.

Резины на основе ФК применяются везде, где требуется устойчивость к агрессивным средам и способность длительное время работать при температурах выше 150-200 °С. Основные области применения – подвижные и неподвижные уплотнения и шланги в двигателях и других узлах (автомобили, авиационная техника), в которых температура может быть выше 150 °С, а также уплотнения, работающие в контакте с агрессивными средами (химическая, нефтедобывающая отрасли промышленности). Более 80 % резин из ФК применяются в автомобильной промышленности. В последние годы резиновые изделия из ФК, особенно из перфторкаучуков, стали широко использоваться в новых источниках тока с чрезвычайно агрессивными электролитами.

**Принципы составления рецептур резиновых смесей на основе фторкаучуков.** При выборе типа фторкаучука и вулканизирующей системы следует учитывать устойчивость резины в конкретных средах, температурный интервал, в котором будет работать резиновое изделие, технологию изготовления изделий (таблица 2.7).

Таблица 2.7

Устойчивость резин на основе фторкаучуков к некоторым химическим реагентам при обычных условиях\*

Реагент	Сополимеры ВФ/ГФП	Сополимеры ВФ/ГФП/ГФЭ	Сополимеры ТФЭ/Пр	Сополимеры ТФЭ/Пр/ВФ	Перфторкаучук	Реагент	Сополимеры ВФ/ГФП	Сополимеры ВФ/ГФП/ГФЭ	Сополимеры ТФЭ/Пр	Сополимеры ТФЭ/Пр/ВФ	Перфторкаучук
Азотная кислота дымящая	В	В	Б	В	А	Метан	А	А	Б	Б	А
Ацетальдегид	Г	Г	Г	Г	В	Метанол	Г	Г	А	Б	А
Ацетон	Г	Г	Г	Г	А	Метилацетат	Г	Г	Г	Г	А
Ацетоуксусный эфир	Г	Г	Г	Г	А	Метил-трет-бутиловый эфир	Г	В	В	В	А
Ацетилен	А	А	А	А	А	Метилхлорид	Б	Б	Г	Г	А
Аммиак водный	Б	Б	А	А	А	Минеральные масла	А	А	А	А	А
Аммиак газ	Г	Г	А	В	А	Монооксид углерода	А	А	А	А	А
Анилин	Г	В	Б	В	А	Моторные масла	В	Б	А	А	А
Бензальдегид	Г	Г	Б	В	Б	Натрия гидроксид (едкий натр)	Г	В	А	В	А
Бензин	А	А	В	Б	А	Нафталин	А	А	В	В	А
Бензойная кислота	А	А	А	А	А	Нефть сырая	А	А	А	А	А
Бензол	А	А	Г	В	А	Нитробензол	Б	Б	А	А	А
Бензофенон	А	А	А	А	А	Озон	А	А	А	А	А
Борная кислота	А	А	А	А	А	Олеиновая кислота	Б	Б	А	А	Б
Бром безводный	А	А	А	А	А	Олеум	В	В	А	Б	А
Бромная вода	А	А	А	А	А	Олово хлорное	А	А	А	А	А
трет-Бутиловый спирт	А	А	А	А	А	Пар водяной	В	В	А	Б	А
Винилацетат	Г	Г	Г	Г	А	Пероксид водорода	А	А	А	А	А
Газ природный	А	А	А	А	А	Пиридин	Г	Г	Б	В	А
Газ природный сжиженный	А	А	Б	Б	А	Поливинилацетат эмульсия	В	В	А	Б	А
Гексан	А	А	В	В	А	Полиэтиленгликоль	В	В	А	Б	А
Глюкоза	А	А	А	А	А	Пропан	А	А	А	А	А
Дибутиламин	Г	Г	Б	Б	А	Пропиленоксид	Г	Г	В	Г	А
Дибутилсебацат	Б	Б	Б	Б	А	Ртуть	А	А	А	А	А
Дибутилфталат	В	В	Б	Б	А	Салициловая кислота	А	А	А	А	А
Диметилфта-	Б	Б	Б	Б	А	Сера расплав-	А	А	А	А	А

лат						ленная					
Динитротолуол	Г	Г	Г	Г	А	Сероводород сухой холодный	Г	Г	А	А	А
Диоксан	Г	Г	Г	Г	А	Сероуглерод	А	А	А	А	А
Диоксид углерода	Б	Б	А	А	А	Силиконовые масла	А	А	А	А	А
Диоктилсебацнат	Б	Б	А	А	А	Синильная кислота	А	А	А	А	А
Диоктилфталат	Б	Б	Б	Б	А	Соляная к-та 37 %	А	А	А	А	А
Дихлорэтан	А	А	А	А	А	Стирол	Б	Б	Г	Г	А
Изопропиловый спирт	А	А	А	А	А	Тетрагидрофуран	Г	Г	Г	Г	А
Иод	А	А	А	А	А	Тетраэтилсвинец	А	А	Г	Б	А
Калия гидроксид (калий едкое)	Г	Г	А	В	А	Толуол	А	А	Г	Г	А
Капролактам	Г	Г	Б	В	А	Уксусная кислота ледяная	Г	Г	В	Г	А
Касторовое масло	А	А	А	А	А	Фреон (хладон) 11	Г	Г	В	В	Б
Керосин	А	А	Б	Б	А	Формальдегид	Г	Г	Г	Г	Б
Ксилол	А	А	Г	Г	А	Фосфорная кислота	А	А	А	А	А
Крезол	А	А	А	А	А	Хлорная вода	А	А	А	А	А
Кумол	А	А	В	В	А	Хлороводород, газ	А	А	А	А	Б
Лимонная кислота	А	А	А	А	А	Хлороформ	А	А	Г	Г	А
Масла минеральные	А	А	А	А	А	Этанол	В	В	А	А	А
Масла смазочные SAE	А	А	А	А	А						

\* данные с сайта [www.dupontelastomers.com](http://www.dupontelastomers.com)

Условные обозначения: А - рекомендуется, Б - применим, В - не рекомендуется, Г-не применим.

Примечание. Приведенные данные относятся (если не указано иное) к комнатной температуре, атмосферному давлению и к 100 %-ной концентрации. Они могут различаться в конкретных условиях. Для практического использования этих данных их рекомендуется проверять, так как в конкретных условиях устойчивость резины может отличаться от приведенной в таблице.

**Компоненты вулканизирующих систем и их влияние на вулканизацию.** В таблицах 2.8-2.11 приведены сведения, полезные при выборе компонентов вулканизирующей системы

Таблица 2.8

Компоненты вулканизирующих систем для фторкаучуков

типа 1 группы 1, 2 и 4

Ингредиенты	Дозировка, масс. ч. на 100 масс. ч. ка-ка	Назначение	Примечание
Бисфенольная вулканизация			
Бисфенол АФ или дифенилол	1,5-2,5	Сшивающий агент	
Вулкафтор Ф	1,5-2,5	То же	Отечественный продукт
Б1ФФХ (хлорид бензилтрифенилфосфония)	0,5-0,6	Катализатор (ускоритель) реакции сшивания	Смеси могут длительно храниться при температуре до 25 °С
ТЭБАХ (хлорид триэтилбензиламмония)	0,3-0,4	То же	Смеси с ТЭБАХ могут длительно храниться при температурах не выше 10 °С
Оксид магния (ОМ) высокоактивный	2-5	Поглотитель фторводорода	В отсутствие ОМ (с ГК) вулканизация протекает медленнее и не проходит до конца
Гидроксид кальция (ГК)	5-10	Активатор реакции сшивания	В отсутствие ГК (с ОМ) вулканизация протекает медленнее и не проходит до конца
Карнаубский воск	0,5-2	Технологическая добавка	Облегчает процесс смешения и формования
Стеафс	0,5-1,5	То же	То же
Аминная вулканизация			
Бифургин	2-5	Сшивающий агент	При вулканизации выделяют токсичные вещества
Диак № 1	1-3	То же	
Диак № 3	2-5	То же	
Диак № 4	2-5	То же	
Оксид магния низкоактивный	10-20	Поглотитель фторводорода	
Стеафс	0,2-1,5	Технологическая добавка	Облегчает смешение и формование, восстанавливает пластичность после длительного хранения смесей

Таблица 2.9

Компоненты вулканизирующих систем для фторкаучуков типа 1 группы 3

Ингредиенты	Дозировка, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	Назначение	Примечание
Вулканизация с СИМ [бис(Салицилалиминато)медь(II)]			
СИМ	3-5	Инициатор реакции сшивания	При вулканизации образует высоко токсичные вещества
Стеарат кальция	1-2	Предотвращает оса-	Присутствие не обяза-

		ждение меди на пресс-форме	тельно
Оксид цинка	5	Активатор	
Вулканизация медон-комплексом			
Медон 1	1-2	Инициатор реакции сшивания	Комплексное соединение меди
Медон 2	1-3	Сшивающий агент	Главным образом ТАИЦ
Медон 3	1-2	Активатор	Смесь трех компонентов
Оксид цинка	2-5	То же	
Пероксидная вулканизация			
1,4-Ди(трет-бутилперокси-изопропил)бензол	3-5	Инициатор реакции сшивания	
ТАИЦ	2-4	Сшивающий агент	
Оксид цинка	2-5		

Таблица 2.10

Компоненты вулканизирующих систем для фторкаучуков  
типа 1 группы 1В и 2В

Ингредиенты	Дозировка, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	Назначение	Примечание
2,5-Ди(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексан*	1,5-3	Инициатор реакции сшивания	Для фторкаучуков типа 1 оптимален
1,4-Ди(трет-бутилперокси-изопропил)бензол**	2-5	То же	Хуже распределяется в смеси
ТАИЦ (триаллилизотиоцианурат)	2-4	Сшивающий агент	
Оксид магния низкоактивный	1-2	Поглотитель фторводорода	Взаимозаменяемы, предпочтительнее ZnO
Оксид цинка	2-5	То же + активатор	
Стеафс	0,2-1,5	Технологическая добавка	Облегчает процесс смешения и формования

\* Luperox 101, Trigonox 101, \*\* Luperox F, Perkadox 14.

Таблица 2.11

Типичные рецепты резин на основе фторкаучуков типа 1  
(масс.ч. на 100 масс. ч. каучука)

Ингредиент	ВФ/ТФХЭ			ВФ/ГФП/ТФЭ			ВФ/ПФМ ВЭ
	Вулканизация						
	СМ И	Медон- компонен- том	перок- сидная	диамин- ная	бисфе- нольная	перок- сидная	Перок- сидная
СИМ	3-5	-	-	-	-	-	-
Медон- комплект	-	3-5	-	-	-	-	-
Пероксид	-	-	2-4	-	-	0,8-3	1,5-4
Бифургин*	-	-	-	3-5	-	-	-
Бисфенол АФ или Вулкафтор Ф	-	-	-	-	1,8-2,2	-	-
Четвертич- ная аммони- евая соль	-	-	-	-	0,3-0,6	-	-
ТАИЦ	-	-	2-4	-	-	2-4	2-4
Оксид цинка	3-5	0-5	3-5	-	-	2-5	2-5
Оксид маг- ния	-	-	-	15**	3***	-	-
Гидроксид кальция	-	-	-	-	6	-	-
Техугле- род****	15- 25	20-30	15-30	15-30	15-30	15-30	15-30
Неоргани- ческий наполнитель	До 40	До 40	До 40	До 40	До 40	До 40	До 40
Технологи- ческая до- бавка	0,5- 1,5	-	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-1,5

\* Может использоваться Диак №1, №3 или №4; \*\* Низкоактивный; \*\*\* Высокоактивный; \*\*\*\* Преимущественно Т900 или N990.

## 2.1.4 Резины на основе силоксановых каучуков

Резины на основе силоксановых (силиконовых, кремнийорганических) каучуков существенно отличаются от других эластомеров и прежде всего высокой стойкостью в широком температурном интервале – от минус 90 до плюс 200 °С (кратковременно до 300 °С). В этом интервале сохраняются их работоспособность при воздействии кислорода и озона, ряда агрессивных сред, радиационная стойкость, а также необходимый уровень механических свойств. При температурах, близких к комнатной, время сохранения свойств таких эластомеров может составлять многие десятки лет.

Все это позволяет использовать их в самых различных областях.

Особенности молекулярного строения силоксановых каучуков в значительной степени определяют **рецептурный состав силоксановых резин.**

**Наполнители.** Поскольку ненаполненные эластомеры обладают крайне низкой прочностью, для получения прочных резин используют активные (усиливающие) наполнители. В качестве усиливающих наполнителей применяют различные формы кремнезема, в основном пирогенные аэросилы с удельной поверхностью 200-600 м<sup>2</sup>/г и размером частиц 10-40 мкм, получаемые сжиганием тетрахлорида кремния в токе водорода, а также белые сажи – кремнеземы, получаемые осаждением из водных растворов силикатов и имеющие удельную поверхность 50-100 м<sup>2</sup>/г, и мелкодисперсные природные кремнеземы – кварциты и диатомиты. Ряд смесей содержат кроме активных кремнезёмов их комбинации в сочетании с различными полу- и малоактивными наполнителями, например, осажденный карбонат кальция, каолин, оксиды титана и цинка. Концентрация активных наполнителей в смеси составляет 20-60 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Особенностью макромолекул силоксановых эластомеров является сильное взаимодействие силанольных групп активного кремнеземного наполнителя с концевыми гидроксильными группами каучука, что приводит к преждевременному (в течение 0,5-4 ч) структурированию смеси с образованием сетчатой структуры, отрицательно влияющей на технологические свойства композиций. Этот недостаток устраняется применением, так называемых *антиструктурирующих добавок* – низкомолекулярных силоксанов, содержащих 6-8 % (мол.) гидроксильных групп: дифенилсиландиола (НД-8), алкоксисиланов, например метилфенилдиметоксисилана (СМ-2), а также некоторых производных пиколинов. Вводимые в композиции добавки (2-10 масс. ч.), взаимодействуя с активными гидроксильными группами кремнезёмов, блокируют их, препятствуя образованию сетчатой

структуры между макромолекулами каучука и наполнителя. Наиболее активные антиструктурирующие добавки позволяют перерабатывать невулканизированные резиновые смеси в течение более 1 года после их изготовления. При использовании светлых наполнителей и прозрачного каучука получают светлые или окрашенные в любые цвета силоксановые резины. Техуглерод, который широко применяется в рецептурах на основе бутадиеновых каучуков, используется очень ограничено.

В зависимости от областей применения силоксановые смеси, кроме рассмотренных наполнителей, могут содержать наполнители – *целевые добавки* иной дисперсности, формы и природы, существенно изменяющие свойства получаемых вулканизатов. Так, для получения токопроводящих и антистатических резин используются электропроводящие наполнители различного строения. Наибольшее распространение получил специальный электропроводящий техуглерод (ацетиленовый и печной) различных марок и короткие углеродные волокна. Они, кроме повышения электропроводности, в ряде случаев действуют как активные наполнители. Такие резины применяют в качестве замыкающих элементов для мембранных клавиатур на основе силоксановых эластомеров и эластичных матриц для осаждения металлов методом гальванопластики. В качестве электропроводящих наполнителей применяют также коллоидный графит и порошки на основе различных металлов.

Для изготовления эластичных магнитов на основе силоксановых каучуков используют такие наполнители как магнетит, ферриты бария и стронция и порошки магнитных сплавов на основе редкоземельных металлов. Они применяются для изготовления элементов схем различных электроприборов, товаров бытового назначения и в медицине.

Для повышения теплопроводности силоксановых резин в качестве наполнителей используют нитриды бора и алюминия. При их введении в композиции коэффициент теплопроводности можно повысить приблизи-

тельно на порядок, сохраняя при этом хорошие прочностные характеристики.

В качестве наполнителей можно использовать и порошкообразные фторопласты различного химического строения, существенно влияющие на свойства вулканизатов. Помимо уменьшения коэффициента трения, введение таких наполнителей приводит к существенному улучшению электроизоляционных характеристик, при этом прочностные свойства остаются на достаточно высоком уровне.

**Термостабилизаторы.** Особым типом добавок существенно повышающим эксплуатационные характеристики резин при высоких температурах, являются термостабилизаторы. Первоначально для этих целей использовали в основном редоксайд – мелкодисперсный красный оксид трехвалентного железа, который вводили в смеси в количестве 5-10 %. Иногда использовали печной техуглерод (1-2 %). Более эффективными термостабилизаторами, подавляющими термоокислительную и термодеструкцию являются различные оксиды металлов переменной валентности и оксиды и соли редкоземельных элементов, прежде всего церия, а также хелаты и комплексы металлов, например, оксихинолинат меди и циклопентадиенилтрикарбонил марганца. Их применяют в небольших количествах (1-2 %).

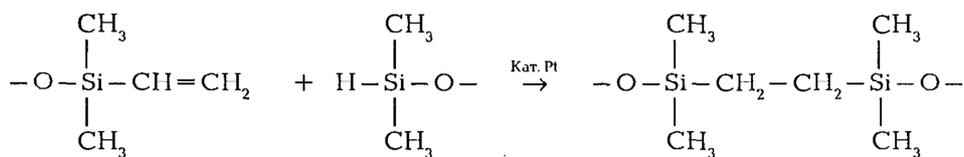
Такие добавки, прежде всего, разрушают пероксиды, образующиеся на начальной стадии окисления органического обрамления макромолекулы и инициирующие развитие процесса окисления по цепному механизму. Металлы, содержащиеся в хелатах и комплексах, могут, кроме того, при взаимодействии с силанольными группами, получающимися при термодеструкции связи Si-O-Si образовывать более прочные связи Si-O-Me, тормозящие процесс разрыва цепи и тем самым препятствующие термодеструкции.

**Вулканизирующие агенты.** Вулканизирующими агентами для силокса-

новых резин служат различные органические пероксиды. Ранее для этих целей применяли ацильные пероксиды (в частности бензоилпероксид, 2,4-дихлорбензоилпероксид), однако по мере развития технологии производства стали использовать дикумилпероксид, пероксиды трет-бутилпербензоата, 2,5-(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексана (Перокси-мон F-40). Ацильные пероксиды в основном применяли для вулканизации смесей на основе СКТ при 100-120 °С. Однако пероксид 2,4-дихлорбензоила является незаменимым вулканизирующим агентом при непрерывной вулканизации, в частности, для получения кабельных резин. Его использование позволяет проводить вулканизацию на воздухе с получением кабельной продукции и профилей различного назначения при 200 °С за короткий промежуток времени (30 с). Для этих целей в последнее время применяют также *n*-метилбензоилпероксид, образующий при разложении менее токсичные продукты. Дикумилпероксид, широко применяемый ранее для производства формовых изделий, несмотря на его высокую активность как сшивающего агента, в настоящее время используется все реже. Это связано с тем, что при его разложении выделяется ацетофенон - летучий, токсичный кетон, обладающий резким, неприятным запахом.

Количество вулканизирующего агента зависит от типа применяемого пероксида и строения силоксанового каучука (в основном от наличия или отсутствия в макромолекуле винильных групп).

В последнее время большое распространение получила вулканизация силоксановых каучуков путем гидросилилирования – присоединения кремнегидридной группы к винильной в присутствии катализаторов – соединений платиновой группы. В качестве сшивающих агентов в таком процессе могут использоваться низкомолекулярные полиорганосилоксаны, содержащие кремнийгидридные группы:



Эти системы применяются для получения герметиков и компаундов, обладающих хорошими диэлектрическими свойствами, поскольку процесс сшивания не сопровождается выделением побочных продуктов.

Такие вулканизаты нетоксичны и могут использоваться в медицине.

Типичная рецептура силиконовых резин включает следующие компоненты (масс, ч.):

Каучук	100
Активный кремнезем	20-60
Антиструктурирующая добавка	4-12
Вулканизирующий агент	0,3-4
Термостабилизатор	0-10
Пигмент	0-5

Формуют силиконовые смеси в изделия обычными для резиновой промышленности методами – прессованием, литьем под давлением, экструзией с последующей вулканизацией. Резиновые смеси, особенно после хранения, перед переработкой в изделия необходимо «освежить» на вальцах до получения гладкой однородной «шкурки».

**Прочностные свойства** резин на основе силиконовых каучуков существенно хуже (особенно условная прочность при растяжении и сопротивление раздиру), чем резин на основе карбоцепных эластомеров. Однако при повышенных температурах проявляется преимущество силиконовых вулканизатов. Так, начальная условная прочность при растяжении, равная 6 МПа при 20 °С, при 250 °С уменьшается до 3,5 МПа. Большинство карбоцепных резин, особенно на основе ненасыщенных каучуков, в таких условиях вообще полностью разрушаются. При 150 °С падение прочностных свойств резины на основе силиконовых каучуков за 30 лет составляет

менее 50 %. При эксплуатации в нормальных условиях резины на основе силиконовых каучуков обладают очень высокой атмосферостойкостью, так что их свойства практически не изменяются в течение очень длительного времени. Отличительной особенностью таких резин является их очень **высокая морозостойкость**. Так, свойства резин на основе СКТФТ-50 и СКТФВ-803 со статистическим распределением фенильных групп в макромолекуле, для которых отсутствует процесс кристаллизации, сохраняются на необходимом уровне до минус 90 °С . Физико-механические свойства резин различного назначения приведены в таблице 2.12.

Резины на основе силиконовых каучуков обладают уникальными диэлектрическими характеристиками, что определяет их лидирующее положение как материала для изготовления различных изделий электротехнической промышленности.

С учетом низкого коэффициента теплопроводности, равного 0,004 Вт/(м·К), который вдвое меньше, чем у обычных резин, эти эластомеры можно использовать для изготовления электроизоляции, работающей в экстремальных условиях (например, в силовых кабелях).

Таблица 2.12

Физико-механические свойства резин различного назначения  
на основе силиконовых каучуков

Тип резин	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору	Сопротивление раздиру, кН/м	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	T <sub>н</sub> *, °С	T <sub>макс</sub> *, °С
Общего назначения	5-11	200-600	20-80	8-24	1060-1220	-50÷-60 **	200
Высокопрочные	8-11	300-900	30-70	25-40	1120-1220	-60* *	200
Одностадийной вулканизации	6-8	150-450	40-80	8-15	1100-1400	-60* *	200
Для электроизоляции	8-11	200-500	50-70	15-25	1140-	-	250

ции провoda/кабеля					1320	60* *	
Для изоляторов высокого напряжения	5-6	150-300	50-80	14-18	1500-1600	- 60* *	250
Электропроводящие	1,5-2,5	150-450	50-80	-	1200-3500	- 55* *	200
Низкотемпературные	6-8	200-550	30-70	10-22	1150-1200	2-100	200
Высокотемпературные	6-8	200-450	40-70	12-20	1100-1200	- 60* *	300
Фторсилоксановые	6-9	150-500	20-80	1535	1410-1650	- 90÷ -55 **	200
* T <sub>н</sub> , T <sub>макс</sub> – нижний и верхний пределы температуры эксплуатации, °С ** Время сохранения работоспособности зависит от состава резин.							

Силоксановые резины широко применяются в качестве уплотнительных материалов, работающих при высоких температурах. Однако возможность их применения в большой степени зависит от условий эксплуатации. Так, в замкнутом контуре, т.е. при недостаточном контакте с кислородом воздуха происходит интенсификация процессов термодеструкции, что приводит к быстрой потере эластических свойств.

Остаточная деформация сжатия является основной характеристикой уплотнительных материалов, которая зависит также от типа применяемых вулканизирующих агентов и специфических добавок, улучшающих этот показатель. Вулканизаты, полученные с использованием ацильных пероксидов, имеют существенно более высокие, т.е. худшие, значения этого показателя.

Резины на основе силоксановых каучуков разрушаются в кислой и щелочной средах при температуре выше 80 °С. При 25 °С они устойчивы к действию 30 %-ной серной кислоты, 10 %-ного NaOH и 10 %-ной HCl, менее устойчивы к 10 %-ной азотной кислоте, и еще меньше - к 10 %-ному раствору аммиака. При температурах до 160 °С они выдерживают действие перегретого пара.

Резины на основе фторсилоксановых каучуков устойчивы к воздействию топлив и углеводородных масел до 150 °С без существенной потери прочности. Их устойчивость к действию других неполярных и малополярных углеводородов, слабых кислот и растворов солей также выше, чем у резин на основе других типов силоксановых каучуков. Однако такие резины набухают в полярных растворителях – кетонах и сложных эфирах. Совмещением фторсилоксановых каучуков с различными неполярными силоксановыми каучуками можно получить смеси, обладающие стойкостью к определенному типу растворителей, например, к маслу и ацетону.

**Области применения резин на основе силоксановых каучуков** непосредственно определяются их уникальными свойствами. Силоксановые резины применяются в тех отраслях промышленности, в которых требуются эластичные материалы, работоспособные главным образом в экстремальных условиях, стойкие к воздействию высоких температур и обладающие хорошими электроизоляционными свойствами. Поэтому основными их потребителями являются авиация, космонавтика и электротехническая промышленность. Так, практически все уплотнения окон в салонах самолетов изготавливаются из резин на основе силоксановых каучуков. Уплотнение стыкового соединения при контакте космических кораблей «Союз» и «Аполлон» было выполнено из резины на основе фторсилоксанового каучука СКТФТ-50.

Силоксановые эластомеры используются для капсулирования различных электронных плат, конденсаторов и прочих изделий электротехнической промышленности, обеспечивая безотказную работу этих изделий в течение продолжительной эксплуатации при высоких нагрузках, воздействии влаги и других факторов.

Они широко применяются и в *кабельной промышленности*. Наряду с хорошими теплоизоляционными свойствами они обладают высокой огнестойкостью и самозатуханием в течение нескольких минут, выдерживая действие температур до 500 °С. При их сгорании образуется порошок диоксида кремния, который также имеет хорошие теплоизоляционные свойства. Специальными конструктивными приемами он удерживается вокруг

токопроводящей сердцевины кабеля, обеспечивая продолжение его эксплуатации.

Таблица 2.13

Свойства некоторых резин на основе силиконовых каучуков,  
применяемых в кабельной промышленности

Показатель	Марка резины и производитель															
	Silopren HV 2/2160 HV 2/2270		Silopren HV 2/3270 HV 2/6070		Silastic 4-7095, ENx70, ECG00 HS600		Silastic 1710		R 501/65S R 501/75S, R 502/70S, R 509/65S		K-69, K-1520, K-673, МБСР		300.60, 300.70		PCCO-5	
	GE Bauer Silicones		Sili		Dow Corning		Wacker Chemie CMBH		ОАО «КзСК»*							
Внешний вид (цвет)	Прозрачный	Серый	Прозрачный	Матовый	Прозрачный	Матовый	Белый	Прозрачный	Белый	Прозрачный	Белый					
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1200-1240	1340	1170-1190	1410	1190	1190-1320	1230	1170	1250	-	-	1250	1180			
Твердость по Шору А	60-75	70	58-74	68	62	67	50-68	60-70	60							
Условная прочность при растяжении, МПа	11,0-9,0	9,0	9,0-8,0	8,0	8,0	6,5-7,5	6,4-5,9	7,5-7,0	>5,2							
Относительное удлинение при разрыве, %	500-350	350	500-350	290	350	380-200	600-310	>350-300	>250							
Сопротивление раздиру, кН/м	20-15	15	16-28	15	16	26-11		>12	>10							
Режим вулканизации: I стадия II стадия	10 мин/120 °С		5 мин/116 °С		10 мин/135 °С		15 мин/120 °С									
	отсутствует		4ч/200 °С		4ч/200 °С		Отсутствует		6ч/200 °С							
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	1·10 <sup>13</sup>	5·10 <sup>13</sup>	6·10 <sup>13</sup>	2·10 <sup>13</sup>	1·10 <sup>13</sup>	1·10 <sup>13</sup>	5·10 <sup>13</sup>	5·10 <sup>13</sup>	5·10 <sup>13</sup>							
Электрическая прочность, кВ/мм	25	21-20	25-30	25	18	18	22	22	22							
Диэлектрическая проницаемость	3,05-3,1	3,34-3,25	2,9	2,9	-	-	3,5-4,0	3,5	5,0							
Тангенс угла диэлектрических потерь	2,6·10 <sup>-2</sup>	2,1·10 <sup>-2</sup>	-	-	-	-	<3,0·10 <sup>-2</sup>	<3,0·10 <sup>-2</sup>	<4,0·10 <sup>-2</sup>							
Вулканизирующий агент	Пероксид 2,4-ДХБ															

\* ОАО «Казанский завод синтетического каучука».

Физико-механические свойства некоторых силоксановых резин зарубежных и отечественных производителей, применяемых в кабельной промышленности, приведены в таблице 2.13.

На основе силоксановых каучуков выпускаются также электропроводящие резины, которые применяются в *радиоэлектронике* в качестве замыкающих контактов радиосхем, в электроизмерительной технике в качестве эластичных электродов.

Все большее распространение в качестве альтернативы фарфоровым изоляторам получают трэкинго-эрозионностойкие резины для изготовления высоковольтных изоляторов. Обладая сравнимыми электрическими характеристиками, изоляторы, изготовленные из силоксановых эластомеров, лишены многих недостатков, присущих фарфоровым. Прежде всего, в них отсутствует хрупкость, т.е. возможность разрушения в результате механического воздействия и вследствие перепадов температур при изменении погодных условий. Хорошие антиадгезионные свойства резин способствуют существенному уменьшению загрязнения высоковольтных изоляторов и значительно облегчают их очистку.

*В автомобильной промышленности* силоксановые эластомеры, помимо соединений элементов оборудования, используются также в высоковольтных проводах системы зажигания, причем наружная изоляционная оболочка провода может сочетаться с токопроводящим сердечником, изготовленным из электропроводящей резины. Кроме того, из них изготавливают уплотнители дверей, причем создана конструкция уплотнителей, состоящих из изоляционной и электропроводящей резин. Это позволило легко контролировать закрытие дверей автомобиля.

Маслобензостойкие резины на основе фторсилоксановых каучуков используют для изготовления герметизирующих прокладок, а также в других элементах и узлах (амортизаторы, сальники, манжеты), работающих в

среде масла и топлива при повышенных температурах. Срок службы этих деталей в ряде случаев превышает срок эксплуатации самого автомобиля.

Силоксановые эластомеры обладают не только исключительной термостойкостью, но и способностью длительно сохранять свои свойства в обычных условиях. Поэтому в последние годы они находят все большее применение *в строительной индустрии*. Их используют для изготовления различных уплотнений, в частности, в виде профилированных изделий, а также для изоляции электропроводки в жилых и производственных зданиях. Несмотря на то, что экономический эффект от их использования проявляется спустя продолжительное время, их применение позволяет существенно сократить затраты на реконструкцию и капитальный ремонт. Кроме того, высокие электроизоляционные и тепловые характеристики проводов существенно повышают пожаробезопасность зданий при увеличении энергопотребления и кратковременном перенапряжении сети.

Высокая термостойкость позволяет использовать силоксановые эластомеры *для изготовления эластичных форм*, применяемых для получения декоративных изделий сложной конфигурации из легкоплавких сплавов на основе олова и свинца, а также цинка, алюминия и магния (ЦАМ). Рабочая температура расплава металла 200-450 °С, а формы способны выдерживать от 300 до 1500 отливок в зависимости от температуры заливки и массы металла.

Электропроводящие силоксановые эластомеры с успехом применяются *в гальванопластике* для осаждения на их поверхность различных металлов (Cu, Co, Ni, Ag) из кислотных электролитов, что используется для изготовления металлической фольги, декоративных изделий и сувениров. Изделия из силоксановых эластомеров широко используются *для изготовления валов и деталей в электрографических аппаратах, клавишных полей и в оборудовании для декорирования изделий из пластмасс* методом горячего тиснения в интервале температур 180-200 °С.

Биологическая инертность позволяет использовать силиконовые эластомеры и *в пищевой промышленности*. Так, силиконовые формы применяются в кондитерских производствах для выпечки изделий сложной формы и отливки фигурного шоколада и марципана. Это возможно благодаря тому, что поверхность силиконовых резин имеет высокие антиадгезионные характеристики и отличную термостойкость.

*В медицине* силиконовые эластомеры используются, в частности, в эстетической хирургии и в стоматологии, для изготовления имплантантов в челюстно-лицевой хирургии, оттискных слепочных материалов в стоматологии, а также различных расходных материалов – трубок и катетеров широкого применения. Из силиконовых эластомеров изготавливаются детали аппаратов «искусственное сердце» и кардиостимуляторов. Это обусловлено их хорошими гидрофобными свойствами в сочетании с биологической инертностью, высокой физической и химической стойкостью. При вживлении в организм человека воспалительные процессы, вызванные присутствием такого эластомера, завершаются в течение месяца, и вокруг подсаженного элемента образуется соединительная капсула. Силиконовые эластомеры успешно контактируют с агрессивной средой желудка, желчного пузыря и мочевых путей. Применение силиконовых эластомеров в глазной хирургии существенно расширяет ее возможности в борьбе со многими серьезными заболеваниями глаз – ряд композиций широко используется для изготовления искусственных хрусталиков и контактных линз. Их используют также для изготовления сосок для младенцев.

### **2.1.5 Резины на основе этиленпропиленовых каучуков**

Резины на основе этиленпропиленовых каучуков характеризуются высокими озоно-, кислородо-, погодо- и морозостойкостью, стойкостью к действию спиртов, гликолей, эфиров, гидравлических жидкостей, кислот и

щелочей, воды и водяного пара, а также высокими диэлектрическими показателями, прочностью при растяжении, эластичностью, повышенным сопротивлением истиранию, лёгкой перерабатываемостью, низкой плотностью и умеренной стоимостью.

В промышленности РТИ этиленпропиленовые (ЭПК) и этиленпропилендиеновые (ЭПДК) каучуки используются в основном в производстве автодеталей (уплотняющие прокладки для стекол автомобилей, уплотнители для дверей и багажников), прорезиненных тканей, конвейерных лент, бытовой техники, рукавов, деталей для АЭС и других формовых и неформовых изделий.

Двойные каучуки (ЭПК), вулканизуемые пероксидной системой, применяются в изделиях, для которых требуется повышенная теплоагрессивостойкость. Однако доля двойных каучуков будет в дальнейшем снижаться из-за неперспективного использования пероксидов в новых высокоэкономичных технологических процессах – вулканизация в поле СВЧ-токов и диссипативный разогрев. Оба процесса предусматривают проведение вулканизации на воздухе, что значительно снижает ее скорость вследствие разложения пероксидов кислородом воздуха.

Тройные каучуки (ЭПДК) вулканизуются серной системой и потому лишены указанных недостатков. Для высокоэффективных методов вулканизации пригодны каучуки с высоким (8-12 %) содержанием 5-этилиден-2-норборнена (ЭНБ), для обычных методов вулканизации – с низким (3-5 %) и средним (5-8 %) содержанием ЭНБ.

Применение двойных ЭПК ограничивается также их повышенной хладотекучестью, вызывающей деформируемость каучуков при хранении и транспортировании и худшими по сравнению с тройными каучуками технологическими свойствами. Наконец, применение двойных ЭПК невозможно в композициях с каучуками высокой непредельности для повышения свето-, погодо-, озono-, химстойкости последних.

**Малонаполненные резины.** В резинах, содержащих небольшое количество наполнителя, влияние типа каучука на технологические свойства смеси и свойства вулканизатов особенно велико. Для малонаполненных резин используют низковязкие каучуки с повышенным содержанием этилена.

**Высоконаполненные резины.** Способность воспринимать большие количества техуглерода, светлых наполнителей и технологических масел, снижающих стоимость резин, является важным преимуществом ЭПДК по сравнению с каучуками других типов. Для получения высоконаполненных смесей с низкой стоимостью, характеризующихся хорошими технологическими свойствами без существенного ухудшения физико-механических свойств вулканизатов, наиболее пригодны каучуки с высоким содержанием этилена и высокой вязкостью по Муни.

**Светлоокрашенные резины.** Поскольку усиливающий эффект минеральных наполнителей очень мал, трудно получить технологичные светлые резины с высокими прочностными показателями. Для их изготовления применяют либо каучуки с низкой и средней вязкостью, либо высоконаполненные смеси на основе каучуков с повышенной вязкостью.

**Резины с пониженной твердостью.** Наиболее мягкие резины получают при использовании рецептур, содержащих возможно большее количество мягчителей. Хорошие технологические свойства резиновых смесей и достаточную прочность вулканизатов обеспечивают маслonaполненные каучуки.

**Совмещенные смеси с диеновыми каучуками.** При изготовлении комбинаций ЭПДК с диеновыми каучуками (НК, БСК, БНК) необходимо выбирать каучук с высокой скоростью вулканизации, т.е. с наиболее высоким содержанием ЭНБ и высокой молекулярной массой. В качестве ускорителя вулканизации рекомендуется сульфенамид Ц.

**Совмещенные смеси с бутилкаучуками.** Для совмещения с бутил-

каучуками, скорость вулканизации которых значительно ниже скорости вулканизации диеновых каучуков, могут использоваться ЭПДК, содержащие дициклопентадиен в качестве третьего мономера. Такие смеси хорошо совулканизируются при любом соотношении каучуков.

**Резины, работающие при пониженных температурах.** Важнейшим фактором, влияющим на морозостойкость резин на основе ЭПДК и ЭПК, является повышенное содержание (до 50 %) пропилена в каучуке.

**Резины, работающие при знакопеременном изгибе.** Для таких резин наиболее пригоден высоконаполненный каучук со средним содержанием (40 %) пропилена и узким ММР.

**Губчатые резины непрерывной вулканизации.** Резиновые смеси для губчатых изделий должны обладать хорошей шприцуемостью, минимальной деформацией при вулканизации и высокой скоростью вулканизации. Хорошее сочетание свойств получается при совмещении двух ЭПДК с высоким содержанием ЭНБ, маслонаполненного и немаслонаполненного типов.

**Наполнители.** ЭПК и ЭПДК подобно другим каучукам, не кристаллизующимся при растяжении, требуют введения усиливающих наполнителей для улучшения прочностных и эластических свойств. Особенностью этиленпропиленовых каучуков является их способность воспринимать в 2-3 раза большие количества наполнителей и мягчителей по сравнению с другими синтетическими каучуками.

Печной техуглерод типа FEF, APF, SRF рекомендуется использовать для шприцованных изделий, а техуглерод типа HAF, ISAF, GPF – для формовых изделий.

Для улучшения диспергирования техуглерода в смеси можно вводить небольшие количества микроталька (20-30 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука).

Крупнозернистый техуглерод типа МТ, не обладающий усиливаю-

щими свойствами, используется как разбавитель каучука в смесях с высокоактивными наполнителями, а также в смесях, для которых требуется хорошая эластичность при низкой твердости.

Смеси с минеральными наполнителями характеризуются пониженной степенью сшивания и, следовательно, более низкими эластичностью и сопротивлением раздиру и повышенной остаточной деформацией.

Для получения светлых резин с хорошими свойствами и низкой стоимостью можно использовать кремнезёмы, каолины, силикаты, микро-талк, обычный и осажденный мел.

Следует иметь в виду, что наполнители кислой природы (кремнезем, канальный техуглерод) взаимодействуют с пероксидным вулканизирующим агентом, поэтому при их совместном применении надо добавлять нейтрализующие вещества – оксиды щелочных металлов (MgO, ZnO) или ароматические амины (ДФГ).

**Пластификаторы.** Минеральные масла являются исключительно пригодными пластификаторами для ЭПК и ЭПДК благодаря их высокой физической и химической совместимости. Тип пластификатора выбирается в зависимости от вулканизирующей системы и требуемых свойств вулканизата (теплостойкости, стабильности цвета, стойкости к УФ-излучению, отсутствию выцветания).

Для резин, вулканизуемых серой с ускорителями, можно применять нефтяные, парафиновые и ароматические (полиалкилбензолные) масла.

Для резин, вулканизуемых пероксидами, следует использовать масла на основе разветвлённых полиалкилбензолов для снижения взаимодействия между пластификатором и вулканизирующим агентом.

Для светлоокрашенных смесей, вулканизуемых серой с ускорителями, предпочтительно использование парафиновых или ароматических (полиалкилбензолных) масел для получения лучшей светостойкости, стабильности цвета и гибкости при пониженной температуре; резины с таки-

ми пластификаторами не оставляют пятен на контактирующей поверхности.

Для изделий, длительно эксплуатируемых при повышенных температурах, рекомендуется использование парафиновых масел с очень низкой летучестью.

Для двойного ЭПК следует применять пластификаторы насыщенного типа, так как они меньше взаимодействуют с вулканизирующим агентом.

Синтетические масла на основе разветвлённых полиалкилбензолов способствуют получению вулканизатов с более высокой степенью сшивания по сравнению с маслами на основе линейных полиалкилбензолов, а также с парафиновыми и нафтеновыми маслами. При использовании последних количество вулканизирующего агента (пероксида) должно быть несколько большим, чем при применении масел на основе разветвлённых полиалкилбензольных структур.

**Антиоксиданты.** Применение антиоксидантов в смесях на основе ЭПК необходимо только в тех случаях, когда изделия эксплуатируются при повышенных температурах.

Хорошими защитными свойствами при 150 °С обладают резины, вулканизованные пероксидами и содержащие следующую комбинацию (в масс. ч. на 100 масс. ч. каучука): оксид цинка – 5,0; меркаптобензимидазол – 2,0; флектол Н или анокс НВ – 0,5. Для серных вулканизатов, работающих при 150 °С, наиболее эффективна комбинация оксида цинка – 5,0; меркаптобензимидазола – 2,0; продукта взаимодействия дифениламина и ацетона -1,2 масс, ч. на 100 масс ч каучука.

Ниже приведены примеры рецептур для конкретных областей применения.

**Резиновые смеси для непрерывной вулканизации токами высокой частоты и методом диссипативного разогрева**

Резиновые смеси на основе ЭПК и ЭПК, вулканизуемые токами

СВЧ, должны обладать определенным уровнем полярности, обеспечивающим повышение температуры смеси при прохождении через микроволновой поток. Однако при нормальных условиях шприцевания заготовка попадает в линию микроволновой вулканизации при 80-100 °С, а выходит из микроволнового потока при 150-180 °С, т.е. необходимо повысить температуру на 80-100°С, что обычно достигается добавлением техуглерода и/или полярных активаторов вулканизации, таких как полиэтиленгликоль.

При применении смесей с техуглеродом восприимчивость микроволновой вулканизации зависит от концентрации техуглерода. Кроме того, существует эффект температурной восприимчивости для смесей с различными типами техуглерода. Самым эффективным способом экономии энергии является увеличение выхода не путем удвоения линейной скорости, а проведением многоручьевого шприцевания. Так, двухручьевое шприцевание обеспечивает повышение производительности в 2 раза при увеличении расхода энергии всего на 63 % по сравнению с увеличением расхода энергии на 100 % при повышении скорости в 2 раза. Это объясняется тем, что большое количество энергии микроволновой установки поглощается резиной, а не теряется при отражении. Поэтому микроволновая вулканизация легких профилей (менее 150 г/м) экономична только при многоручьевом шприцевании.

В резиновые смеси для светлоокрашенных профилей необходимо добавлять полиэтиленгликоль, являющийся активатором вулканизации, диспергатором светлых наполнителей, полярным агентом, обеспечивающим повышение температуры в микроволновом потоке. Этого повышения температуры достаточно для проведения микроволновой вулканизации смесей на основе высоконенасыщенного ЭПДК.

Для профилей низкой твердости следует выбирать каучук, обеспечивающий высокую каркасность и маслonaполняемость резиновых смесей, способный к легкому и тщательному перемешиванию. При повышении

твердости необходимы каучуки с более низкой вязкостью, способные воспринимать большие дозировки наполнителя. При твердости по Шору 95 обязательным условием является отсутствие в смеси минерального масла.

При пероксидной вулканизации в присутствии воздуха образуются липкие вулканизаты вследствие взаимодействия пероксида с кислородом воздуха. Однако этого практически не происходит, если использовать ЭПДК с высоким содержанием этилена и не вводить в рецептуру смеси минеральные масла. Для таких смесей можно применять распыление порошка борной кислоты по поверхности невулканизованного профиля до вулканизации, что позволяет защитить поверхность от любой деполимеризации, возможно благодаря торможению процесса образования пероксидных свободных радикалов на наружной поверхности.

Таким образом, для разработки рецептур резин микроволновой вулканизации рекомендуется выбирать следующие каучуки:

- для очень мягких (твердость по Шору А 25 ед.) и мягких (55 ед.) профилей – ЭПДК с 75 масс.ч. (на 100 масс. ч. каучука) минерального масла с очень высокой молекулярной массой, со средним содержанием этилена, не способного к кристаллизации (т.е. нерегулярное распределение этилена), с узким ММР и высоким содержанием ЭНБ для обеспечения быстрой серной вулканизации;

- для твердых профилей (твердость по Шору А 75 ед.) – ЭПДК средней вязкости с высоким содержанием этилена для обеспечения наилучшей шприцуемости, с нерегулярным распределением этилена для предотвращения кристаллизации во время смешения, с узким ММР и высоким содержанием ЭНБ (для быстрой и эффективной вулканизации);

- для очень твердых профилей (твердость по Шору А 95 ед.) – гранулированный ЭПДК с очень низкой вязкостью по Муни, очень высоким содержанием этилена, что обеспечивает высокую эффективность смешения и термопластичность, необходимую при шприцевании смесей без

пластификатора.

Для обеспечения быстрого начала вулканизации с целью снижения порообразования и деформации и для получения высоких физико-механических показателей, в том числе и твердости, в резиновую смесь следует вводить большое количество жидкого полибутадиена с низкой молекулярной массой и высокой (около 60 %) виниловой ненасыщенностью. Его функции заключаются в пластикации невулканизованной смеси и в участии в реакции вулканизации для получения вулканизата с высокой твердостью и низким относительным удлинением.

Таким образом, при правильном выборе типа ЭПДК и условий переработки (температуры на выходе микроволновой установки) могут быть разработаны смеси, которые хорошо перерабатываются в линиях микроволновой вулканизации и обеспечивают твердость вулканизатов от 25 до 95 ед.

### **Теплостойкие резины серной вулканизации**

Для получения резин, обладающих наилучшей теплостойкостью, рекомендуется использовать, в первую очередь, насыщенные ЭПК, затем ненасыщенные ЭПДК, вулканизованные пероксидами.

Однако длительность пероксидной вулканизации и раздражающий запах вулканизатов вынуждают обратиться к использованию ЭПДК серной вулканизации. При получении таких изделий, как теплостойкие конвейерные ленты и рукава, где для повышения клейкости резин и качества шприцованных заготовок вводятся значительные количества масла, замедляющего пероксидную вулканизацию, выбор ЭПДК серной вулканизации наиболее оправдан. Для этого используется ЭПДК с низким содержанием ЭНБ (2,5 %) и низкой вязкостью по Муни. Такой каучук легко перерабатывается на открытых вальцах без повышения температуры и без залипания. В качестве вулканизирующей системы применяется комбинация малого ко-

личества серы с высокой дозировкой ускорителей, что обеспечивает лучший баланс теплостойкости и остаточной деформации. Добавка оксида цинка повышает скорость и степень вулканизации, сопротивление разрыву и накоплению ОДС, повышает фракционную энергию деформации (показатель теплостойкости, представляющий собой отношение произведения прочности и удлинения для резины после старения к таким же показателям исходного материала). Действие оксида цинка в качестве активатора серной вулканизации для резин на основе ЭПДК выражено сильнее, чем для резин на основе диеновых каучуков. Оксид магния, не оказывающий сам по себе влияния на скорость и степень вулканизации, в сочетании с оксидом цинка проявляет синергический эффект.

Оптимальным антиоксидантом, повышающим теплостойкость серных резин на основе ЭПДК, является меркаптобензимидазол (МБИ) в сочетании с аминным синергетиком гептил-*n*-фенилендиамином (ГПФД). При использовании МБИ без аминного синергетика, уменьшается степень вулканизации, а полученные вулканизаты характеризуются повышенной остаточной деформацией и пониженной теплостойкостью.

Дальнейшее повышение теплостойкости может быть достигнуто введением в смесь, содержащую перечисленные выше вулканизирующие агенты и антиоксиданты, 5 масс. ч. полихлоропрена на 100 масс. ч. ЭПДК, что объясняют его кислотным характером, препятствующим образованию свободных радикалов в процессе теплового старения.

Резиновые смеси на основе ЭПДК применяют для изготовления **внутренних камер и обкладки радиаторных рукавов**. Они должны иметь низкую ОДС при температуре выше 100 °С (что необходимо для получения высокого уровня герметизации и снижения деформируемости изделий), обеспечивать быстрое шприцевание с получением глянцевой поверхности, хорошую растекаемость смеси, высокую каркасность (холодная и горячая когезионная прочность), быстро вулканизоваться.

ЭПДК, применяемый для изготовления таких изделий должен обеспечивать высокий уровень физико-механических показателей вулканизатов и возможность высокого наполнения резин. Для этого он должен иметь следующие характеристики:

- очень высокую молекулярную массу, что обеспечивает повышенное сопротивление разрыву и раздиру при высоком содержании наполнителей и позволяет поддерживать оптимальную фрикцию в процессе смешения; при этом можно получать смеси с высокой вязкостью и высокой когезионной прочностью в горячем состоянии, повышая таким образом каркасность невулканизированной заготовки и облегчая процессы её разрезания, транспортирования, вулканизации;

- большое содержание этилена, что обеспечивает высокую когезионную прочность в холодном состоянии, хорошую растекаемость смесей, их шприцевание с высокой скоростью, получение глянцевой поверхности и вулканизатов с высокими физико-механическими показателями;

- среднее содержание ЭНБ, что обеспечивает длительную теплостойкость, хорошее сопротивление накоплению ОДС, необходимые скорость и степень вулканизации;

- оптимальную маслonaполненность – содержание в каучуке 50 масс. ч. парафинового масла позволяет осуществлять его вулканизацию как серными, так и пероксидными системами, обеспечивает легкую перерабатываемость смеси, не ухудшает физико-механические свойства вулканизатов и не вызывает миграцию масла на поверхность резин.

Таким образом, можно рекомендовать ЭПДК следующих марок: Полисар 6463, Эспрен EPDM 512, Дутрал TER и др.

**Выбор наполнителя и пластификатора.** Техуглерод является лучшим усиливающим наполнителем. Чем больше его дозировка, тем выше усиливающий эффект.

Наполнитель должен придавать смеси хорошую вспениваемость и

шприцуемость, обеспечивать ее низкую стоимость и удовлетворительный уровень физико-механических свойств. Рекомендуется использование комбинации техуглерода типа FEF или SRF с тальком, каолином, карбонатом кальция. Наполнители используются в сочетании с маслами с пониженным содержанием ароматических соединений.

При больших дозировках техуглерода для лучшей обрабатываемости смесь должна содержать значительное количество масла. Рекомендуется использовать нефтяные масла высокой вязкости вследствие их пониженной летучести и повышенной теплостойкости вулканизатов. Для снижения стоимости смеси можно применять ароматические масла высокой вязкости.

**Выбор вулканизирующей системы.** Вулканизирующая система должна обеспечивать оптимальный баланс между скоростью вулканизации смеси и скоростью разложения порообразователя, хорошую формуемость и гладкую поверхность вулканизатов. Обычно применяют серную вулканизирующую систему с высокоактивными ускорителями.

Наилучшие результаты по теплостойкости достигаются при использовании низкосерных систем (0,2-0,5 масс. ч. серы на 100 масс.ч. каучука) вместо обычно применяемых (1-1,5 масс. ч. на 100 масс.ч. каучука). Дальнейшее повышение теплостойкости возможно при введении антиоксидантов.

Вулканизация образцов проводится при 170 °С в течение времени, определенном по реограмме  $t_{90}$ . При паровой вулканизации, продолжительность которой в 2,5 раза превосходит  $t_{90}$ , получается изделие с более высокой стойкостью к тепловому старению. Смеси без антиоксидантов имеют склонность к выцветанию. Добавление антиоксидантов снижает выцветание.

**Резины для шприцованных губчатых профилей непрерывной вулканизации.** Шприцованные губчатые профили используют при изго-

товлении автомобильных уплотнительных деталей, теплоизоляции и ряда конструкционных материалов. Шприцованные губчатые профили любой длины и различной формы получают непрерывной вулканизацией при использовании в качестве теплоносителей расплавов солей, жидкого стекла, токов высокой частоты, горячего воздуха.

Во всех случаях резиновая смесь должна иметь низкую стабильную вязкость; вулканизирующие агенты и порообразователи должны вводиться за сутки до изготовления профилей. На производство губчатых профилей влияют два основных фактора, которые довольно сложно измерить: скорость образования газа в результате химической реакции и вязкость смеси в начальной стадии вулканизации и порообразования.

**Выбор типа ЭПДК.** Для получения быстро вулканизирующейся резиновой смеси с довольно низкой вязкостью по Муни следует выбирать каучук со следующими характеристиками:

- с высокой молекулярной массой для обеспечения высокой когезионной прочности в горячем состоянии, позволяющей осуществлять непрерывную вулканизацию шприцованной заготовки без её деформирования;
- со средним или высоким содержанием этилена, что обеспечивает требуемую термопластичность смеси для регулирования порообразования, повышает когезионную прочность и, следовательно, каркасность смеси в холодном состоянии;
- с высоким содержанием ЭНБ, что обеспечивает хорошее качество поверхности и низкое накопление ОДС, компенсирует снижение скорости вулканизации смеси при высоком разбавлении маслом;
- с содержанием 50-100 масс. ч. масла (для маслонаполненных каучуков) для обеспечения низкой вязкости смеси, необходимой для оптимального порообразования и лучшей обрабатываемости смеси.

Этим требованиям соответствует каучук Полисар 5875 или его ком-

бинация с 20-30 масс.ч. Полисара 585.

В качестве **порообразователя** чаще всего применяют динитропентаметилентетрамин (ДНПМТ) или азодикарбонамид (АДКА). ДНПМТ иногда используют совместно с карбамидом для регулирования температуры разложения. Порообразователи в процессе разложения выделяют тепло, способствуя тем самым ускорению вулканизации. АДКА выделяет меньше тепла, чем ДНПМТ и образует более мелкие поры.

Температура разложения порообразователей: Целоген ОТ - 150°C, Генитрон АС4 - 200°C

**Резины с повышенным сопротивлением накоплению ОДС при повышенных и пониженных температурах.** Для получения таких резин используют каучук с повышенной молекулярной массой и узким ММР. Если изделия предполагается эксплуатировать при температуре до 70 °С, можно применять серную вулканизацию, выше 100 °С следует использовать пероксиды или доноры серы. Все типы теуглера обеспечивают хорошую стойкость к накоплению ОДС. Из минеральных наполнителей рекомендуется применять кальцинированный каолин, модифицированный силанами.

***Выбор каучука для использования в изделиях, эксплуатируемых при высоких температурах.*** Максимальной стойкостью к накоплению ОДС при повышенных температурах обладают пероксидные вулканизаты на основе ЭПК. При использовании же ЭПДК при вулканизации как серной, так и пероксидной вулканизирующими системами кроме молекулярной массы и ММР необходимо учитывать содержание третьего мономера в каучуке: чем оно выше, тем больше плотность поперечного сшивания и тем выше сопротивление накоплению ОДС. Влияние третьего мономера на плотность сшивания и накопление ОДС особенно сильно проявляется при вулканизации серными системами.

***Выбор каучука для использования в изделиях, эксплуатируемых***

*при низких температурах.* При выборе каучука для морозостойких резин, стойких к накоплению ОДС, следует руководствоваться иными принципами. Не рекомендуется применять каучуки с высоким содержанием этилена, который может образовывать кристаллическую фазу. Можно использовать только аморфные каучуки с низкой молекулярной массой.

Таблица 2.14

Рецептура резин для шприцованных губчатых профилей,  
изготавливаемых непрерывной вулканизацией

Ингредиенты	Номер рецептуры			
	1	2	3	4
<i>Ингредиенты, вводимые на первой стадии (маточная смесь)</i>				
Полисар ЕРОМ 585	100	15	30	15
Полисар ЕРОМ 5875	-	170	140	170
Оксид цинка	10	10	10	10
Стеарат цинка	2	2	2	2
Техуглерод N550	50	70	70	70
Техуглерод N762	60	60	60	60
Сан пэр 2280	70	60	60	75
<i>Ингредиенты, вводимые на второй стадии</i>				
Целоген ОТ	2,3	1,5	1,5	1,5
Генитрон АС4	0,6	1,9	1,9	1,9
Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД)	-	0,8	0,8	0,8
Этилентиомочевина (ЭТМ)	1	-	-	-
Диэтилеккабамат цинка (ДЭКЦ)	2,7	-	-	-
Дибутилкарбамат цинка (ДБКЦ)	-	1	1	1
Дифенилгуанидин (ДФГ)	-	1,5	1,5	1,5
Тетрон А	0,5	1	1	1
Сера	1,5	2	2	2
Теллурак	-	0,8	0,8	0,8

Однако «поликристаллизующиеся» каучуки могут успешно приме-

няться при пониженных температурах, когда определяющим фактором является не накопление ОДС, а, например, температура хрупкости вулканизатов. С увеличением молекулярной массы каучука увеличивается накопление ОДС при низких температурах (- 40 °С). Очевидно, что накопление ОДС при низких температурах отражает тенденцию материала к пластической деформации и не зависит, как в случае высокотемпературного использования, от стабильности поперечных связей.

**Выбор вулканизирующей системы.** При выборе вулканизирующей системы учитываются плотность поперечных связей, косвенно определяемая по условному напряжению при 200 %-ном удлинении, и их стабильность. При 70 °С плотность поперечных связей определяет стойкость к накоплению ОДС, и серные вулканизаты равноценны пероксидным. При температуре выше 100 °С контролирующим фактором является уже не плотность, а стабильность поперечных связей. Поэтому при разработке резин для высокотемпературного применения следует использовать пероксидную вулканизирующую систему или доноры серы.

Данные о влиянии различных серных систем вулканизации на свойства резин на основе ЭПДК приведены в таблице 2.15.

Повышение температуры и продолжительности серной вулканизации способствует образованию моно- и дисульфидных поперечных связей, более стабильных, чем образующиеся вначале полисульфидные связи.

При пероксидной вулканизации образуются наиболее стабильные углерод-углеродные связи. Необходимо, чтобы весь пероксид расходовался в процессе вулканизации, так как в противном случае его остатки при высокотемпературной эксплуатации резины будут разлагаться и вызывать дополнительное поперечное сшивание, ухудшающее сопротивление накоплению ОДС.

Для резин, работающих в условиях свободного доступа воздуха, лучше использовать доноры серы, так как пероксиды, способные реагировать с кислородом воздуха, в этом случае мало эффективны.

Таблица 2.15

Влияние различных серных систем вулканизации на свойства резин на основе этиленпропиленовых каучуков (Нордель 2744)

Состав, свойства смесей и вулканизатов	Номер рецептуры						
	1	2	3	4	5	6	7
	Характерная особенность свойств резин						
	Типовая смесь	Быстрая вулканизация, отсутствие выцветания ингредиентов			Теплостойкость в свободном и напряженном состояниях		
Состав смеси, масс. ч							
Нордель 2744	100	100	100	100	100	100	100
Оксид цинка	5	5	5	5	5	5	5
Стеариновая кислота	1	1	1	1	1	1	1
Техуглерод FEF	100	100	100	100	100	100	100
Парафиновое масло	90	90	90	90	90	90	90
Состав вулканизирующей системы, масс. ч.							
Меркаптобензтиазол (МБТ)	1,0	1,5	1,0	1,0			
Тетраметилтиураммоносульфид (ТМТМ)	1,5	-	-	-	-	-	1,5
Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД)	-	0,8	0,8	0,5	-	1,0	-
Дипентаметилтиурамгексасульфид (ДПМТГ)	-	0,8	-	-	-	-	0,5
Дибутилдитиокарбамат цинка (ДБДТКЦ)	-	-	2,0	2,0	3,0	2,0	4,0
Тетраэтилтиурамдисульфид (ТЭТД)	-	-	-	-	3,0	-	-
Дибутилдитиокарбамат теллура (ДБДТКТ)	-	0,8	-	0,5	-	-	-
Диметилдитиокарбамат цинка (ДМДТКЦ)	-	-	-	-	3,0	1,0	-
4,4'-Дитиоморфолин (ДТМ)	-	-	-	-	1,0	1,0	-
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	0,5	0,5	0,5
Свойства смеси (подвулканизация при 121°C)							
Минимальная вязкость, ед	10	10	9	11	9	10	10
Время увеличения вязкости по сравнению с минимальной, мин:	50	18	24	21	>50	>50	>5
на 5 ед.	-	22	27	23	-	-	0
на 10 ед.							-
Свойства вулканизатов (температура вулканизации 166°C)							
Условное напряжение при 200%-ном удлинении. МПа, при продолжительности вулканизации:	3.0	4.2	3.4	4.0	1.8	2.2	1.8
5 мин	4.8	5.6	5.0	5.8	4.0	3.6	3.0
	6.8	7.0	6.6	7.2	4.8	4.4	3.8

10 мин 20 мин							
Условная прочность при растяжении. МПа. при продолжительности вулканизации:	11,2	15,0	14.2	15.0	7.0	6.8	4.8
5 мин	15.4	15.8	15.6	15.8	14.4	13.8	11.
10 мин	15.6	16.2	15.8	15,2	15.0	15.4	8
20 мин							13, 6
Относительное удлинение при разрыве, %, при продолжительности вулканизации:	710	590	690	620	730	780	730
5 мин	540	460	520	480	580	670	710
10 мин	410	390	420	370	502	610	680
20 мин					0		
Твердость (Дюрометр А) при продолжительности вулканизации:	59	62	59	59	55	56	53
5 мин	62	62	59	61	58	60	58
10 мин	64	64	62	62	61	61	59
20 мин							
Изменение свойств после старения (7 сут./149°C), %, при продолжительности вулканизации 20 мин:	+19	+36	+26	+52	+17	+9	+2
условная прочность при растяжении	-68	-67	-69	-62	-56	-62	4
относительное удлинение при разрыве	+12	+9	+14	+11	+8	+8	-55
твёрдость							+1 0
Сопротивление раздиру при продолжительности вулканизации 20 мин, кН/м	28.7	26,8	28.4	27.1	31.0	34.1	37. 3
Остаточная деформация сжатия (метод Б) при продолжительности вулканизации 25 мин. %:	17	19	20	19	18	17	24
после 22 ч/70°C	85	80	85	70	51	65	65
после 70 ч/149°C							

**Выбор наполнителя.** Все типы техуглерода за исключением канального обеспечивают хорошую стойкость к накоплению ОДС, а из минеральных наполнителей – кальцинированный каолин, модифицированный силанами. Стойкость светлых резин, вулканизуемых серой, к накоплению ОДС при 70 °С может быть повышена добавлением 5 масс.ч. хлорсульфированного полиэтилена, который способствует увеличению плотности поперечного сшивания. Подобным образом действуют и 3-5 масс.ч. бутадиенстирольного каучука с 1-1,5 масс. ч. серы. Дополнительное количество серы позволяет получить оптимальную прочность, так как значительная часть её реагирует с БСК до начала вулканизации ЭПДК.

**Резины для теплостойких конвейерных лент (для эксплуатации при 180 °С)** должны иметь высокую адгезию как до, так и после теплового старения, высокие прочностные показатели и сопротивление истиранию, хорошие технологические свойства при изготовлении конвейерных лент.

Для изготовления обкладки ленты можно использовать резины на основе как двойных, так и тройных этиленпропиленовых каучуков, а также комбинации ЭПДК с хлорбутилкаучуком (ХБК). При применении композиции ЭПДК с ХБК, структурирующийся при тепловом старении ЭПДК способствует сохранению прочности, а деструктурирующийся хлорбутилкаучук компенсирует потерю относительного удлинения.

Промазочные резины для теплостойких конвейерных лент изготавливают либо на основе комбинации ЭПДК с натуральным каучуком в соотношении 70:30 (натуральный каучук необходим для повышения адгезии), либо на основе хлорбутилкаучука. В первом случае улучшается совулканизация с обкладкой ленты и повышается прочность связи с текстильным кордом.

Для вулканизации обкладочной резины на основе ЭПДК можно использовать как серную, так и бессерную вулканизирующую систему. В таблице 2.16 приведены рецептура и свойства обкладочных резин на основе различных типов ЭПК и ЭПДК в сравнении с резинами на основе комбинации хлор- или бромбутилкаучука и ЭПДК.

Таблица 2.16

Рецептуры и свойства обкладочных резин для теплостойких конвейерных лент

Состав, свойства смесей и вулканизаторов	Номер рецептуры				
	1	2	3	4	5
Состав смеси, масс, ч					
Висталон 606	100	-	-	-	-
Висталон 2504	-	25	-	-	-
Висталон5600	-	75	100	20	20
Бромбутил 2244	-	-	-	80	-
Хлорбутил 1066	-	-	-	-	80

Оксид магния	-	-	-	1	1
Техуглерод N347 (типа HAF)	50	70	60	50	50
Санпар 2280 (парафиновое масло)	10	50	40	10	10
Стеариновая кислота	-	1,5	-	1	1
Структол WB212	-	2	-	-	-
Флектол Н (ацетонанил Р)	0,8	1	1	1	1
Амберол ST 149 (повыситель клейкости)	-	-	-	0,8	0,8
Оксид цинка	5	15	10	5	5
Карбовакс 4000	-	-	-	1,5	-
Сера	-	0,5	-	-	-
Ди(2-бензтиазол)дисульфид (ДБТД)	-	-	-	2	1
Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД)	-	2,5	-	2	2
Дитиодиморфолин (ДТДМ)	-	1,5	-	-	-
Диметилдитиокарбамат цинка (ДМДТКЦ)	-	1,5	-	-	-
Дибутилдитиокарбамат цинка (ДБДТКЦ)	-	1,5	-	-	-
Дибутилдитиокарбамат никеля (ДБДТКН)	2	2,5	-	2	2
Смола SP-1055	-	-	10	-	-
Этилендиметилакрилат (ЭДМА)	2	-	-	-	-
Perkadox 14/40	7	-	-	-	-
Всего	176,8	249,5	221	176,3	173,8
Свойства смеси					
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1090	1110	1070	1100	1100
Вулканизационные характеристики (160 °С):	27	13	20	25,5	18,5
М <sub>мин</sub> , Нм	96	77	71	48	42
М <sub>макс</sub> , Нм	30	9,75	45,5	14,75	14,75
t <sub>90</sub> , мин					
Свойства вулканизатов до/после старения (вулканизация в прессе при 160 °С, старение на воздухе 168 ч/150 °С)					
Продолжительность вулканизации, мин	33	11	50	16	16
Твердость по Шору А	61/64	62/74	67/72	51/57	54/64
Условная прочность при растяжении. МПа	14,3/14	15,6/11,1	17,4/14	13,6/9,7	13,2/ 7,2
Относительное удлинение при разрыве, %	400/465	490/225	535/ 230	770/480	745/340
Сопротивление раздиру, кН/м	31/33,5	37/30	39/27	43/ 26	44/21
Сопротивление истиранию, Дж/мм <sup>3</sup>	80/98	127/116	78/165	306/260	238/ 213

Для промазки теплостойких конвейерных лент используют резины состава (масс.ч.): Висталон 6505 (ЭПДК) – 70; SMR5 (НК) – 30; Техуглерод N770 (типа SRF) – 70; Флексон 391 – 5; Амберол ST 149 (повыситель клейкости) – 10; Стеариновая кислота – 1; Оксид цинка – 10; Флектол Н (ацетонанил Р) – 1,5; Сера – 2,3; Сульфенамид Ц – 0,7; Дифенилгуанидин

(ДФГ) – 1.

Для изготовления **толстостенных шприцованных изделий низкой стоимости, вулканизованных токами высокой частоты** используют резиновые смеси резины состава (масс.ч.): Полисар EPDM 5875 – 200; Оксид цинка – 5; Стеариновая кислота – 1; Техугперод N550 (типа FEF) – 245; Диэтиленглицоль – 2; Парафиновый воск – 5; Санпар 2280 (парафиновое масло) – 125; Омуа BSH (каолин) – 40; Деовулк BG-28 – 3,8; Меркаптбензотиазол (МБТ) - 1,3; Сера – 1,2.

**Резины для массивных оконных уплотнительных профилей, вулканизуемые в расплаве солей** должны удовлетворять следующим требованиям: низкое накопление ОДС, стабильность размеров. Для получения таких резин следует выбирать каучук с высокой молекулярной массой для обеспечения высокой когезионной прочности в горячем состоянии и стабильности размеров при протягивании невулканизованного профиля в горячей (200 °С) соляной ванне, снижения пористости вследствие понижения вязкости смеси и повышения физико-механических показателей вулканизатов, в том числе и стойкости к накоплению ОДС; каучук с высоким (68%) содержанием этилена для обеспечения получения острого угла профиля вследствие высокой когезионной прочности в холодном состоянии; каучук со средним (4,2%) содержанием ЭНБ. Таким требованиям удовлетворяют Полисар EPDM 6463 и его аналоги.

Содержание *наполнителя и масла* в смеси должно быть достаточно высоким для уменьшения разбухания профиля при шприцевании и повышения скорости шприцевания. Соотношение техуглерода и масла выбирается таким, чтобы вязкость смеси была довольно высокой. Смеси с повышенной вязкостью лучше проходят вакуумную зону экструдера из-за увеличения сдвигового напряжения. Повышенная вязкость смеси положительно влияет на когезионную прочность смеси и снижение пористости. Содержание оксида кальция, применяемого обычно для снижения пори-

стости резин, в высоковязких смесях может быть уменьшено, что благоприятно влияет на значение модуля вулканизатов и стойкость к накоплению ОДС.

*Вулканизирующая система* должна обеспечивать высокую скорость вулканизации (2 мин при 200 °С) без преждевременной вулканизации.

В таблице 2.17 приведены рецептуры и свойства резин на основе Полисара EPDM 6463 с содержанием этилена 68%, ЭНБ 4,2%, масла 50 масс. ч. и вязкостью по Муни 60 (при 125°С) и Дутрала TER 046E3 с содержанием этилена 46%, ЭНБ 3,5% и вязкостью по Муни 65 (при 121 °С). Смеси 2 и 4 различаются вулканизирующей группой. Смесь 3 с высоким наполнением обеспечивает оптимальный баланс технологических и физико-механических свойств.

Таблица 2.17

Рецептуры и свойства резин для массивных оконных уплотнителей

Состав, свойства смесей и вулканизатов	Номер рецептуры			
	1	2	3	4
Состав смеси				
Полисар EPDM 585	-	150	150	150
Дутрал TER 046E3	100	-	-	-
Оксид цинка	5	5	10	5
Стеариновая кислота	1	1	1	1
Техуглерод N550	120	120	130	120
Техутперод N990	60	60	60	60
Санпар 2280	105	55	85	55
Структурол WB 212	-	-	2	-
Меркаптобензтиазол (МБТ)	-	-	1	1
Сера	2.2	2.2	1.4	1.4
Дибутилдитиокарбамат цинка (ДБДТКЦ)	0.85	0.85	-	-
Диметилдитиокарбамат цинка (ДМДТКЦ)	0.85	0.85	4	4
Бисмайт	0.07	0.07	-	-
Калоксол DAP	5.0	5.0	5.0	5.0

Для получения литьевых резин с высоким сопротивлением раз-

**диру** следует выбирать каучук с очень высокой молекулярной массой, чтобы обеспечить оптимальное сопротивление раздиру как в холодном, так и в горячем состоянии; каучук с предпочтительно высоким содержанием этилена для повышения термопластичных свойств; каучук с низким содержанием ЭНБ для оптимизации сопротивления раздиру; желателен маслонеполненный каучук для улучшения обрабатываемости смеси.

Таким требованиям удовлетворяют Полисар EPDM 5465 и его аналоги.

Для оптимизации сопротивления раздиру следует использовать *высокоструктурный усиливающий техуглерод*, однако он ухудшает текучесть смесей. Оптимальный баланс свойств (текучесть и сопротивление раздиру) достигается при использовании полуусиливающего печного техуглерода (типа FEF) в комбинации с активным кремнезёмом.

*Полуэффективные вулканизирующие системы* – с низким или средним содержанием серы (0,5-1,5 масс.ч.) и высоким содержанием ускорителей, обеспечивающим необходимые литые свойства смеси.

**Светлые мягкие резины для обкладки валов** на основе ЭПДК применяют для изготовления обкладки, стойкой к этилацетату, метилэтилкетону и другим подобным растворителям. Они должны иметь твёрдость по Шору А 40, хорошее сопротивление разрыву и раздиру, высокие динамические характеристики, текучесть и однородность смеси, хорошую адгезию к металлу, пористость должна отсутствовать.

Для получения таких резин следует выбирать *каучук с очень высокой молекулярной массой* для получения смеси с повышенной вязкостью, что снижает возможность захвата воздуха и устраняет порообразование; каучук с высоким содержанием этилена для получения гладкой поверхности; каучук с высоким содержанием ЭНБ для повышения скорости и степени вулканизации и получения вулканизатов с низким накоплением ОДС, высокой эластичностью и малым набуханием.

Маслонаполненность (содержание в каучуке 100 масс. ч. масла) способствует получению вулканизатов с низкой твердостью и улучшает обрабатываемость смеси на вальцах и каландре. Обычно используют маслонаполненный каучук с высоким содержанием этилена и ЭНБ типа Полисар EPDM 5875 в комбинации с низковязким немаслонаполненным Полисаром EPDM 585, добавка которого способствует общему снижению содержания масла в смеси, позволяет контролировать экстрагируемость и набухание, повышает конфекционную клейкость смеси и обеспечивает получение вулканизатов с необходимым уровнем твердости и эластичности.

Таблица 2.18

Рецепт резиновой смеси для светлых мягких резин для обкладки валов

Состав, свойства смесей и вулканизатов	Номер рецептуры	
	1	2
Состав смеси, масс. ч.		
Полисар EPDM 5375	200	120
Полисар EPDM 585	-	40
Оксид цинка	10	10
Стеариновая кислота	1	1
Ультрасил VN 3	25	-
Силикат KS 207	40	50
Силан Si-69	3	3
Диоксид титана	10	10
Микротальк	20	20
Санпар 2280 (парафиновое масло)	40	40
Сера	2	2
Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД)	1	1
Меркаптобензтиазол (МБТ)	1	1
Вулкалент ВС	-	1.5

Рецепт резиновой смеси для светлых мягких резин для обкладки валов представлен в таблице 2.18. Оксид цинка в повышенных количествах способствует увеличению теплопроводности смеси, более длительному сохранению ее эластичности и уменьшению поверхностного натяжения, защищает светлоокрашенные смеси от воздействия УФ-лучей; диоксид ти-

тана также защищает смеси от УФ-лучей, обеспечивает лучшую обрабатываемость смеси (глянцевитость), повышает адгезию к металлу; Ультрасил VN3 (кремнезем) обеспечивает необходимый уровень сопротивления разрыву и раздиру, способствует лучшему креплению к металлу (обычно его используют в количестве не более 25 масс. ч. во избежание ухудшения динамических свойств и снижения стойкости к накоплению ОДС); модифицирующий силановый агент Si-69 улучшает динамические свойства резин с минеральными наполнителями, повышает стойкость к накоплению ОДС и сопротивление истиранию; Силикат KS 207 также улучшает динамические свойства резин с минеральными наполнителями; микротальк – дешёвый светлый наполнитель, облегчает обрабатываемость смеси и обеспечивает ее глянцевую поверхность; парафиновое масло регулирует вязкость смеси и её текучесть.

Сера является основным вулканизирующим агентом. Для снижения твердости резин содержание серы уменьшают, для улучшения адгезионных свойств – увеличивают.

**Резины для обкладки морских нефтепроводов** должны иметь плотность около  $2500 \text{ кг/м}^3$ , хорошую адгезию к металлу и высокое сопротивление раздиру. Для их производства выбирают каучук с высокой молекулярной массой для обеспечения высокого сопротивления раздиру; каучук со средним (62%) содержанием этилена для получения удовлетворительной адгезии к металлу; маслonaполненный каучук, причем нефтяное масло более предпочтительно, чем парафиновое, так как оно меньше снижает адгезию; маслonaполненный каучук легче обрабатывается и позволяет вводить большие количества наполнителя. Таким требованиям удовлетворяют Полисар EPDM 5465 и его аналоги.

В таблице 2.19 представлен рецепт резиновой смеси для обкладки морских нефтепроводов. Оксид цинка (плотность  $5500 \text{ кг/м}^3$ ) повышает плотность вулканизата и сопротивление раздиру (рекомендуемая дозиров-

ка оксида цинка до 20 масс.ч.; техуглерод N550 (типа FEF) обеспечивает легкую обрабатываемость смеси, хорошие прочностные свойства и низкое набухание в воде; сульфат бария (плотность 4500 кг/м<sup>3</sup>) повышает сопротивление раздиру и плотность смеси, снижает степень ее набухания в воде; Дифос (плотность 7000 кг/м<sup>3</sup>) повышает плотность смеси, так как может взаимодействовать с активаторами вулканизации; подвулканизация смеси проверяется после одной, двух и четырех недель хранения; обеспечивает высокую стойкость к подвулканизации. Применяется серная вулканизирующая система с повышенным содержанием серы для компенсации эффекта разбавления и обеспечения адгезии.

Таблица 2.19

Рецепт резиновой смеси для обкладки морских нефтепроводов

Состав, свойства смесей и вулканизаторов	Номер рецептуры	
	1	2
Состав смеси, масс. ч.		
Полисар ЕРОМ 5465	200	200
Дифос	50	50
Оксид цинка	20	20
Техуглерод N550	100	100
Нафтенное масло	50	60
Сера	2,5	2,5
Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД)	0,7	0,7
Меркаптобензтиазол (МБТ)	1,5	1,5

Для изготовления **огнестойких резин** в смесь на основе ЭПДК с низкой молекулярной массой вводят такие огнестойкие добавки, как гидроксид алюминия или гидроксид магния в количествах до 190 масс. ч. на 100 масс.ч. полимера. Гранулометрическое распределение этих наполнителей должно быть сравнимо с распределением минеральных наполнителей, чтобы не произошло резкого снижения физико-механических показателей. Галогенсодержащие добавки не рекомендуются из-за повышенного дымообразования, выделения монооксида углерода и углеводородов.

Парафиновые мягчители снижают огнестойкость резин на ЭПДК,

поэтому лучше использовать низковязкий ЭПДК без мягчителя или с фосфорным мягчителем. Для достижения баланса физико-механических свойств и огнестойкости можно использовать комбинацию парафинового и фосфорного мягчителя.

В качестве вулканизирующей системы предпочтительней использовать пероксиды, так как они обеспечивают повышенную стойкость к подвулканизации и более высокий уровень физико-механических свойств.

### **Применение резин на основе этиленпропиленовых каучуков**

Наиболее широкое использование ЭПК и ЭПДК находят в производстве резиновых технических изделий. Основным их потребителем является автомобильная промышленность. За последние 25 лет резины из БСК, НК и ХПК, ранее широко применявшиеся в производстве водо- и воздухопроницаемых прокладок для неподвижных (стёкла и фары) и подвижных (дверцы, капоты, багажники, поворотные стёкла) частей автомобилей, опор двигателей и внутренних обивок были вытеснены резинами из ЭПК и ЭПДК. Такие изделия, как тормозные детали, радиаторные рукава, покрытия пневматических клапанов, рукава для отопления и вентиляции, «дворники», защитные покрытия, изоляция электропроводки, невулканизованные прокладки для боковых стёкол, различные мелкие детали (желоба и трубки для мытья стёкол и т.д.), добавки к герметизирующим мастикам и краскам, акустическая изоляция, покрытия для бамперов изготавливаются с применением ЭПК и ЭПДК.

В шинах ЭПДК используют для изготовления боковин. Низкая адгезия этого каучука ограничивает его применение в шинной промышленности.

В строительстве ЭПК и ЭПДК применяются в производстве вулканизированного и невулканизированного кровельного листового материала, водонепроницаемых покрытий, опор для железобетонных конструкций, заделки температурных швов мостов и акведуков, качественных полов в про-

мышленных зданиях, герметизирующих мастик и др. Перспективно применение ЭПК и ЭПДК для изготовления элементов солнечных панелей.

Повышенные износо- и температуростойкость, отсутствие загрязнения на покрашенных и лакированных металлических поверхностях, а также высокая стойкость к действию моющих и отбеливающих средств делают ЭПК и ЭПДК незаменимыми материалами в производстве деталей к бытовым электроприборам (стиральные и моечные машины и др.). Полностью освоено производство из ЭПК кабелей низкого и среднего напряжения, получены хорошие результаты при его использовании в кабелях высокого напряжения, кабельных наконечниках и небьющихся изоляторов, которые в 10 раз легче фарфоровых изоляторов.

Расширяется использование ЭПДК в земледелии и сельском хозяйстве – в производстве труб для подземного орошения, водонепроницаемых обкладок резервуаров для воды.

В промышленности ЭПК и ЭПДК применяют для изготовления термостойких конвейерных лент, рукавов, герметизирующих элементов, гуммирования аппаратуры и емкостей, присадок для масел, восков, лаков и т.д.

Особый интерес представляет использование ЭПДК в комбинации с каучуками других типов для повышения их свето-, озono- и химстойкости и в комбинации с пластиками для повышения их ударной вязкости, а также для создания термоэластопластов.

### **2.1.6 Резины на основе хлоропреновых каучуков**

Основным преимуществом резин на основе хлоропреновых каучуков является удачное сочетание механических свойств, близких к свойствам резин на основе каучуков общего назначения, с некоторыми специфическими свойствами, присущими резинам на основе каучуков специального назначения. Так, по прочности, эластичности, сопротивлению раздиру,

усталостной выносливости, износостойкости эти резины близки к резинам из НК или БСК, но существенно превосходят их по стойкости к различным видам старения, огнестойкости, маслобензостойкости, химической стойкости. В таблице 2.20 приведены сравнительные данные о свойствах резин на основе полихлоропрена и резин из каучуков других типов.

Таблица 2.20

**Сравнительные данные о механических свойствах резин  
на основе различных каучуков**

Каучук	Условная прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	Сопротивление раздиру, кН/м	Твердость по Шору А
	неналолненные резины (вулканизаты)	Наполненные резины			
Хлоропреновый	10-30	10-30	100-800	20-80	30-95
Натуральный	20-30	15-35	500-800	35-170	30-100
Изопреновый	20-30	IS 35	300-800	20-150	30-100
Бутадиеновый	2-8	10-35	400-800	20-70	40-90
Бутадиеннитрильный	3-7	10-30	300-700	25-65	35-95
Эпихлоргидриновый	2-3	10-21	100-800	30-85	30-95
Хлорбутиловый	8-20	8-23	200-900	20-85	35-90
Бутадиенстирольный	2-6	10-30	250-800	15-70	40-95
Хлорсульфированный полиэтилен	4-10	10-24	100-700	30-75	40-95
Уретановый	20-50	20-60	250-800	30-130	35-100

Таблица 2.21

**Характеристики основных типов хлоропреновых каучуков  
и вулканизатов на их основе**

Характеристика	Каучуки	
	меркаптанового регулирования	серного регулирования
Вязкость	Стабильная при хранении; при очень длительном хранении вязкость медленно увеличивается	Менее стабильная; при хранении сначала уменьшается, а затем увеличивается
Способность к пластичности	Плохая	Хорошая

Вулканизирующая группа	Оксиды цинка и магния с ускорителем	Оксиды цинка и магния, ускоритель вулканизации не обязателен
Текучесть	Хорошая	Очень хорошая
Совулканизация с другими эластомерами	Удовлетворительная	Хорошая
Свойства вулканизатов		
прочность	Высокая	Выше, чем у резин на основе каучуков, регулированных меркаптанами
сопротивление раздиру	Высокое	Часто выше, чем у резин на основе каучуков, регулированных меркаптанами
остаточная деформация сжатия	Очень низкая	Выше, чем у резин на основе каучуков, регулированных меркаптанами
теплостойкость	Очень хорошая	Хорошая
остаточная деформация при динамических испытаниях	Слабая	Несколько больше, чем у резин на основе каучуков, регулированных меркаптанами
твердость и условное напряжение	Несколько ниже при том же наполнении техуггеродом, чем у резин на основе каучуков, регулированных серой	Несколько выше, чем у резин на основе каучуков, регулированных меркаптанами, при том же наполнении техуггеродом

Свойства резин на основе **хлоропреновых каучуков серного и меркаптанового регулирования** несколько различаются (таблица 2.21). Как правило, последние имеют более высокую теплостойкость, меньшую остаточную деформацию сжатия, лучшие технологические свойства, но уступают по сопротивлению раздиру и эластичности.

Способность хлоропреновых каучуков к кристаллизации (особенно ниже 20°C) существенно влияет на технологические свойства самих каучуков и смесей на их основе и оказывает большое влияние на свойства резин. Резины в отсутствие наполнителей благодаря ориентационной кристаллизации имеют высокую прочность. При наполнении хлоропреновых каучуков этот показатель резин в некоторых случаях снижается, однако другие их ценные свойства, например, сопротивление раздиру, бензостойкость, как правило, улучшаются. К недостаткам хлоропреновых каучуков и

резин на их основе относятся невысокая морозостойкость, сравнительно высокая плотность, пониженная теплостойкость (при сравнительно высоких температурах), низкое удельное электрическое сопротивление. Для использования их при низких температурах требуются специальные добавки – пластификаторы.

**Рецептуры резиновых смесей на основе хлоропреновых каучуков** составляют исходя из общих принципов и требований.

Серные хлоропреновые каучуки вулканизируют комбинацией (масс, ч.): оксидов цинка – 3-5 и магния – 4-10, чаще всего 5 и 4 масс. ч. соответственно. Для ускорения вулканизации можно добавлять (масс, ч.): этилен-тиокарбамид (ЭТК, НА-22-до 1) или серу – до 0,2; для замедления – тиурамы или тиазолы – 0,5-1, ацетат натрия, нитрозодифениламин (НДФА), фталевый ангидрид и другие соединения кислого характера. Соединения щелочного характера ускоряют вулканизацию серных хлоропреновых каучуков.

Меркаптановые каучуки медленно вулканизируются (5 масс. ч. оксида цинка и 4 масс. ч. магния), для ускорения добавляют органические ускорители, например, ЭТК - 0,5-1,5 масс. ч. Или другие производные тиокарбамида (диэтилдибутил-, диизопропил-, дифенил-, триметил-, трибутил-) в сочетании с серой – 0-1 масс. ч. или/и ди(2-бензтиазолил)дисульфид (альтакс, ДБТД, 0-1), или/и тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД, тиурам Д, 0-1 масс. ч.). Замедлителями для меркаптановых полихлоропренов могут служить, например, вторичные амины. Для термостойких резин применяют тиокарбамидные ускорители и увеличивают содержание оксидов цинка и магния. Для водостойких резин вместо оксидов цинка и магния применяют до 20 масс. ч. свинцового сурика, но при этом возрастает склонность резиновой смеси к преждевременной вулканизации. В резиновых смесях с низкой скоростью вулканизации используют (масс, ч.): оксид цинка – 5, оксид магния – 4, серу – 0,5-1, ди-о-толилгуанидин (ДОТГ) – 0,5-1, тетраметил-

тиураммоносульфид (ТМТМ) – 0,5-1. Для низкотемпературной вулканизации в качестве ускорителей применяют ЭТК, альдегидамины, ди-отилгуанидиновую соль дипирокатехинбората. Кроме того, хлоропреновые каучуки вулканизуют органическими пероксидами, полиаминами, смолами и др.

### Особенности свойств резин на основе хлоропреновых каучуков

Наиболее важными специфическими свойствами резин на основе хлоропренового каучука являются высокая масло-, бензо-, озono-, свето-, тепло- и огнестойкость, стойкость к воздействию нефтяных продуктов и некоторых агрессивных сред; повышенная клейкость и высокие прочностные показатели. Механические свойства вулканизатов и резин на основе хлоропреновых каучуков определяются типом полимера (таблица 2.22).

Таблица 2.22

#### Физико-механические свойства ненаполненных и наполненных резин на основе хлоропреновых каучуков

Показатель	Ненаполненные смеси на основе каучука, регулируемого		Наполненные смеси на основе каучука, регулируемого	
	Серой и тиурамом	меркаптанами	Серой и тиурамом	меркаптанами
Условная прочность при растяжении, МПа: При 25°С При 100°С	24-28 13-15	21-23 12-15	15-17 7.5-9	19-22 7-9
Относительное удлинение при разрыве, %: При 25°С При 100°С	880-1100 550-700	780-900 500-680	450-550 320-400	450-550 300-400
Остаточное удлинение после разрыва, %	10-20	10-15	10-20	10-15
Модуль при удлинении, МПа: 300%-ном 200%-ном	1.0-1.5	1.9-2.3	8.5-9.5	17-18
Сопrotивление раздиру, кН/м	30-45	25-35	55-70	55-65
Твердость по ТМ-2	45-50	37-42	63-70	60-65
Эластичность по отскоку. %: при 25°С	40-42 60-62	40-42 67-70	32-35 51-54	38-40 56-58

при 100 °С				
Истираемость, см <sup>3</sup> /(кВт·ч)	-	-	350-50	230-400
Температура хрупкости, %	-37	-37 ÷ -39	-37÷-39	-37 ÷ -39
Остаточная деформация после сжатия на 20% в течение 120 ч, %: при 70 °С при 100 °С	73-75 80-90	23-26 35-40	73 80-85	20-23 45-53
Коэффициент теплового старения при 100 °С в течение 120 ч: по прочности при растяжении по относительному удлинению	0.80 0.72	0.85-0.92 0.78-0.86	0.90 0.73	0.90-0.94 0.78-0.86
Степень набухания в смеси бензина с бензолом (3:1) в течение 24 ч, % масс.	70-80	70-75	49-52	40-44
Сопротивление разрастанию трещин, тыс. циклов: средней степени кристалличности низкой степени кристалличности	> 1440 > 1440	1220-1440 1000-1300	- -	- -

**Физико-механические свойства хлоропреновых резин.** Кристаллизация хлоропренового каучука обуславливает высокую прочность при растяжении ненаполненных резин на их основе. Поэтому использование наполнителей в рецептуре резин на основе хлоропреновых каучуков определяется, главным образом, необходимостью повышения твердости, теплостойкости, сопротивления раздиру, истиранию и др.

Принципиальные различия в применении типов и марок наполнителей в смесях на основе полихлоропрена по сравнению с другими типами эластомеров, особенно кристаллизующихся, и влиянии их на свойства резиновых смесей и вулканизатов отсутствуют. Содержание наполнителей в полихлоропрене может достигать (масс, ч.): усиливающих – до 50 и более; полуусиливающих – до 100; неактивного техуглерода – 300; аэросила – до 50; талька или мела – до 100; других минеральных наполнителей – до 200. В смесях на основе полихлоропренов наиболее широко используют полу-

усиливающий техуглерод и минеральные наполнители. Оптимальное количество различных видов техуглерода для наполнения резиновых смесей на основе полихлоропренов составляет 40 масс. ч. Техуглерод повышает модуль, твердость, сопротивление раздиру, масло- и теплостойкость резин. Из минеральных наполнителей используют коллоидную кремнекислоту, каолин, мел и др. (до 20 масс. ч.). При использовании кремнекислоты для улучшения обрабатываемости дополнительно вводят небольшое количество триэтанолamina, а для устранения липкости – низкомолекулярный полиэтилен или другие аналогичные олигомеры. Каолин придает резинам удовлетворительную стойкость к тепловому старению и улучшает озоностойкость. Данные о влиянии наполнителей на физико-механические свойства резин на основе хлоропренового каучука приведены в таблице 2.23.

Таблица 2.23

Влияние типа и содержания наполнителя на физико-механические свойства резин на основе хлоропренового каучука\*

Содержание Наполнителя, об. ч.	Марка техуглерода						Мел		Каолин
	N330	N550	N770	N880	N990	EPС	Средне дисперсный	Мелко дисперсный	
Условное напряжение при 300%-иом удлинении, МПа									
14	11.9	14.1	9.7	4.0	4.1	10.7	2.2	2.2	4.5
28	-	-	-	8.1	9.1	26.4	2.7	2.1	6.2
42	-	-	-	11,5	14.3	-	2.9	2.2	9.1
56	-	-	-	14.4	16.0	-	-	-	
Условная прочность при растяжении, МПа									
14	18.4	19.2	21,6	18,1	16.3	24,5	14,4	13.3	17.2
28	24.6	26.2	25.6	13.0	17.2	28.3	12.7	11.4	15.7
42	22.6	22.2	25.7	15.8	16.7	25.9	10.8	8.8	13.2
56	-	-	-	15.0	16.3	-	-	-	-
70	-	-	-	-	-	-	8.0	6.0	12,8
Относительное удлинение при разрыве, %									
14	360	370	480	610	650	430	750	720	830
28	220	230	280	600	540	320	710	720	790
42	120	120	200	490	360	180	700	600	710
56	-	-	-	370	320	-	-	-	-
70	-	-	-	-	-	-	660	630	220
Сопротивление раздиру, кН/м									
14	35	31	29	27	22	30	25	15	39

28	30	29	25	41	33	35	31	16	49
42	23	22	18	46	40	36	45	17	63
56	-	-	-	48	36	-	-	-	-
70	-	-	-	-	-	-	51	21	82
Твердость по Шору А									
14	55	57	53	48	48	55	50	47	52
28	70	70	67	54	54	69	56	54	60
42	34	85	75	66	61	81	62	60	71
56	-	-	-	59	69	-	-	-	-
70	-	-	-	-	-	-	71	72	82

Полимеры, регулированные меркаптанами, допускают значительно более высокие степени наполнения, чем полимеры, регулированные серой. Достаточно жесткое ограничение наполнения вызвано резким ухудшением технологических свойств (сильным увеличением мягкости и липкости смесей, снижением их когезионной прочности), а также прочности и остаточной деформацией сжатия резин.

Высокомолекулярные хлоропреновые каучуки меркаптанового регулирования типа Наирит ДВ или Неопренов WHV, WHV-100 позволяют существенно повысить степень наполнения и обеспечить получение хорошо перерабатываемых резиновых смесей, а также технически ценных и экономичных резин.

**Стойкость хлоропреновых резин к износу, озонному и атмосферному старению.** По износостойкости изделия из резин на основе хлоропренового каучука в условиях эксплуатации не только не уступают, но нередко превосходят изделия из резин на основе НК или БСК. Повышенная износостойкость обуславливается высоким сопротивлением порезу и раздиру, атмосферостойкостью и стойкостью к набуханию в агрессивных средах. Преимущества резин на основе хлоропренового каучука реализуются при использовании их в протекторах шин для землеройных и сельскохозяйственных машин, эксплуатируемых в горных условиях; для производства ремней, транспортерных лент, компрессорных рукавов; в изделиях, контактирующих со смазочными веществами – маслами или растворителями; в строительстве и т.п. Усиливающие наполнители, например тех-

углерод, вызывают увеличение износостойкости резин (как и в случае других каучуков).

Несмотря на повышенную стойкость полихлоропренов к различным видам старения, в том числе озонному и атмосферному, целесообразно введение защитных веществ, особенно в высоконаполненные и работающие в динамических условиях резины. Содержащиеся в каучуке эффективные антиоксиданты, например, неозон-Д – N-фенил-β-нафтиламин; 2,6-ди-трет-бутил-*n*-крезол-агидол-1; бис-(2-окси-5-метил-3-трет-бутилфенил)метан - НГ 2246, агидол-2; 4-бутил-пирокатехин и другие выполняют одновременно и функции антиозонантов. Изделия из полихлоропрена с 40-50 % каучука, содержащие эффективный противостаритель, могут успешно эксплуатироваться в статическом состоянии при малом содержании озона без введения специальных антиозонантов.

В высоконаполненные резины, а также в резины, работающие в динамических условиях, вводят комбинированные стабилизирующие системы, содержащие 2-5 масс. ч. антиоксидантов и до 5 масс. ч. химических антиозонантов и восков. Резины, наполненные техуглеродом, как правило, более озоностойки, чем наполненные минеральными наполнителями.

Очень важно, что в присутствии ряда противостарителей, способность смесей на основе полихлоропренов к подвулканизации увеличивается. В большинстве случаев эти противостарители представляют собой производные полиаминов или полиолефинов – неозон А и Д, N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамин (Диафен ФП, 4010 NA) и другие, которые являются активными ускорителями вулканизации. Поэтому выбор типа и дозировки защитного вещества определяется его влиянием на подвулканизацию и вулканизацию полихлоропрена (0,2-3 масс. ч.).

Особых различий в применении защитных веществ в резинах на основе разных типов хлоропреновых каучуков не отмечается, но считается, что для полимеров, регулированных меркаптанами, противостарители бо-

лее необходимы.

**Морозостойкость хлоропреновых каучуков.** Для улучшения морозостойкости хлоропреновых резин в них вводят пластификаторы и мягчители, которые выбирают исходя из конкретного назначения резинового изделия, его стоимости и доступности. Пластификаторами в смесях из хлоропренового каучука, к которым не предъявляют специальных требований, служат нефтяные масла с анилиновой точкой 60-90 °С, не мигрирующие на поверхность вулканизатов при их введении в количестве до 25 масс. ч. Для улучшения морозостойкости вулканизатов используют, главным образом, сложные эфиры – дибутилфталат, дибутилсебацинат, адипинаты, триоктилфосфат и др. Температура хрупкости ( $T_{хр}$ ) вулканизатов, содержащих 15 масс. ч. этих пластификаторов, составляет от -47 до -50 °С. А для резин, вулканизованных оксидами цинка и магния, содержащих 30 масс. ч. ДОС, ДБФ, ДБС и ДОФ значения  $T_{хр}$  составляют -62, -53, -58 и -52 °С, соответственно, в то время как для резин без пластификатора -37°С. Для маслостойких резин рекомендуется применять пластификаторы сравнительно низкой молекулярной массы (около 300), содержащие полярные группы и более 30% кислорода. Иногда для повышения морозостойкости каучука в стадии латекса добавляют пластификаторы, например, Наирит М (температура хрупкости -55°С). При добавлении мягчителей-пластификаторов одновременно со снижением  $T_c$  часто повышаются скорости кристаллизации. Для повышения клейкости смесей применяют кумаронинденовые, стирольноинденовые смолы, рубракс и др. Для устранения прилипания резиновых смесей к рабочей поверхности оборудования применяют парафиновый воск (микрочеталлический), стеараты цинка, стеариновую кислоту и др. Большинство пластификаторов ухудшает озоностойкость резин из хлоропренового каучука, предпочтительно использование бутилолеата. Пластификаторы существенно снижают показатели прочностных свойств резин на основе полихлоропренов. Например, добавление 10, 20 и 30 масс.

ч. дибутилсебацата или дибутилкарбитолформаль снижает условное напряжение при 300 %-ном удлинении на 38, 47 и 64 %, условную прочность при растяжении – на 18,25-32 и 38-46 %, сопротивление раздиру – на 22-32,45 и 55 %, твердость по Шору А – на 10-16,16-22 и 25 %, соответственно. Физико-механические свойства резин при добавлении ароматических масел ухудшаются меньше, чем при использовании сложноэфирных пластификаторов. В светлых резиновых смесях допускается применение нафтяных масел, парафиновые масла не рекомендуются.

**Химическая стойкость** резин из хлоропренового каучука значительно выше химической стойкости других эластомеров. Однако под действием азотной, хромовой, концентрированной серной кислоты, а также сероуглерода, серного ангидрида, пероксидов и газообразного хлора, они разрушаются. Данные о стойкости резин в некоторых агрессивных средах приведены в таблице 2.24.

Таблица 2.24

Химическая стойкость резин на основе хлоропренового каучука  
Наирит в различных средах

Среда	Концентрации, %	Температура, °С	Время испытания, ч	Сопротивление разрыву, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %		Степень набухания. % масс.
				до испытания	после испытания	до испытания	после испытания	
Азотная кислота	30	50	400	13.8	6.0	707	410	-4,8
Гидроксид натрия	50	110	600	14.0	14.4	588	450	-1,3
Серная кислота	33	110	200	14.0	14.2	510	380	4.2
Соляная кислота	35	55-60	800	11.1	10.4	659	642	10,1
Уксусный ангидрид	-	50	800	11,1	9.4	659	580	8,9
Уксусная кислота	100	50	800	11.1	9.4	659	708	-4.6
Фосфорная кислота	75	70	600	14.0	15.1	538	470	-0.7

По озono- и погодостойкости резины на основе хлоропреновых каучуков уступают только резинам из насыщенных каучуков ЭП(Д)К, ХСПЭ, ХПЭ и ЭХГК.

По бензомаслостойкости резины на основе полихлоропренов меркаптанового регулирования отличаются более высокой стойкостью к маслам и топливам, чем резины на основе каучуков серного регулирования. По бензомаслостойкости резины из хлоропреновых каучуков (ХПК) сравнимы с резинами из ХСПЭ, БНК со средним содержанием акрилонитрила.

При оптимальном выборе состава резиновой смеси резины на основе полихлоропренов работоспособны от  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  (длительно) и  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  (кратковременно).

**Огнестойкость** резин на основе хлоропреновых каучуков очень высока. Наполненные резины обычно являются самозатухающими, но для придания большой огнестойкости в резиновые смеси вводят минеральные наполнители, а также эффективные антипирены. Для защиты резин от горения рекомендуется комбинация триоксида сурьмы с боратом цинка и/или хлорпарафином, которые снижают продолжительность горения резин до нуля, но не влияют на продолжительность тления. Резина из ХПК, содержащая по 30 масс. ч. триоксида сурьмы и бората цинка, гаснет сразу же после удаления из пламени, а резина без антипиренов горит еще 30 с. При наполнении техуглеродом температура самовоспламенения резины снижается с 440 до  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$  независимо от содержания триоксида сурьмы и хлорпарафина в резиновой смеси, однако при добавлении 10 масс. ч. бората цинка и 30 масс. ч. гидроксида алюминия она повышается до  $430\text{--}480\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В резиновые смеси из ХПК рекомендуется добавлять гидроксид алюминия – 45, хлорпарафин – 20 и триоксид сурьмы – 6 или гидроксид алюминия – 30, каолин – 20, борат цинка – 10 и триоксид сурьмы – 15 масс. ч.

Огнестойкость резин из хлоропреновых каучуков повышается при использовании антипиренов – оксидов сурьмы, гидроксида или силиката

алюминия, хлорированных или бромированных углеводородов, сложных эфиров фосфорной кислоты и др.

Для получения пористых резин из хлоропренового каучука используют различные порофоры, содержание которых в смеси достигает 14 масс. ч. в зависимости от типа порофора и требуемой структуры ячеек пористого материала.

В зависимости от **требований, предъявляемых к резиновой смеси**, используют полихлоропрены различных марок:

- при необходимости высокого наполнения – Наирит ДВ, Неопрены WHV, WD, THW, Байпрены 130, 220, 230, 235 и др.;

- для улучшения технологических свойств – Наирит ДС, Неопрены WB, TW, TRT, Байпрены 115, 124, 211, 214, 215, 235 и др.;

- для повышения клейкости – Наириты ДСН, ДСР, ДН, ДКР, Неопрены GRT, WRT, GNA, Байпрены 110, 112, 610, 710 и др.;

- для сохранения каркасности и размера заготовок – Наириты ДС и ДВ, Неопрены WB, WHV, TW, THV, Байпрены 115, 124, 214, 215, 230, 235 и др.;

- для переработки литьем под давлением – Наириты ДН, ДП, ДС, Неопрены WRT, WX, WB, WD, TRT, TW, Байпрены 110, 112, 115, 130, 210, 211, 220, 230, 235 и др.;

- для снижения твердости резин – Наириты ДСР, ДСН, ДН, Неопрены GNA, GRT, WRT, Байпрены 110, 112, 210, 211, 610, 710 и др.;

- для улучшения динамических характеристик – Наириты ДН, ДВ, ДХ, ДП, Неопрены WRT, WHV, WX, W, Байпрены 110, 112, 130, 210, 211, 220, 230 и др.;

- для повышения морозостойкости резин – Наириты ДН, ДХ, ДСН, Неопрены WRT, WX, WD, GRT, Байпрены 110, 112, 115, 130, 610 и др.;

- для повышения озоностойкости резин – Наириты ДП, ДН, ДС,

ДВ, Неопрены W, WRT, WB, WHV, Байпрены 110,130, 210, 214, 230 и др.;

- для повышения теплостойкости – все марки, за исключением марок серного регулирования;

- для повышения сопротивления накоплению остаточной деформации сжатия (ОДС) – Наириты ДВ и ДС, Неопрены WD, WHV, WB, Байпрены 130, 214, 230 и др.

Наиболее широкое **применение резины на основе хлоропреновых каучуков** находят при изготовлении транспортерных лент (преимущественно резинотросовых и резинотканевых), плоских и клиновых ремней, различных рукавов (гидравлических, топливных, тормозных), прорезиненных тканей, амортизаторов, уплотнительных прокладок, электроизоляционных изделий и т.д. Срок службы клиновых ремней из резин на основе хлоропреновых каучуков в 2-2,5 раза превышает срок службы ремней из резин на основе натурального каучука. Из них изготавливают также оболочки проводов и кабелей. Резины на основе хлоропреновых каучуков применяются для обкладки химической аппаратуры, подвергающейся действию кислот, щелочей, растворов солей и других агрессивных сред.

Формовые детали из этих резин находят применение в автомобильной промышленности, машиностроении и строительстве (опоры зданий, мостов, различные виброизоляторы). Основными отраслями, потребляющими резины из хлоропренового каучука, являются резинотехническая, кабельная и строительная.

Резины на основе хлоропреновых каучуков целесообразно использовать главным образом для производства тех изделий, где наиболее полно реализуется весь уникальный комплекс их свойств.

В таблицах 2.25 – 2.30 **приведены примеры некоторых рецептов резин на основе хлоропреновых каучуков**, применяемых в производстве ряда резинотехнических изделий и их свойства.

Таблица 2.25

## Рецептура и свойства резин для изготовления опорных деталей мостов

Ингредиенты /свойства	Дозировка, масс.ч.		
	1	2	3
Неопрен WRT	100	100	100
высокоактивный оксид магния	4	4	4
октилированный дифениламин	2	2	2
стеариновая кислота	0,5	0,5	0,5
смесь диарил-п-фенилендиаминов	1	1	1
техуглерод ISAF N 220	15	20	30
диоктилсебацинат	10	10	10
оксид цинка	5	5	5
дисперсия ЭТК;5%-ная	0,7	0,7	0,7
Циклогексилбензтиазилсульфенамид	1	1	1
Осажденный кремнезем	-	15	15
Свойства резины (вулканизация при 153°C в течение 15 мин)			
Условная прочность при растяжении, Мпа	20	20,9	20,6
Относительное удлинение при разрыве, %	570	580	460
Твердость по Шору А	50	60	70

Таблица 2.26

## Рецептура и свойства резин для изготовления автомобильных деталей

Ингредиенты / свойства	Дозировка, масс.ч.		
	1	2	3
Неопрен WHV	35	35	-
Неопрен WRT	65	65	-
Неопрен GW	-	-	100
высокоактивный оксид магния	4	4	4
октилированный дифениламин	4	4	4
5-метилмеркаптобензимидазол	1	1	1
смесь диарил-л-фенилендиаминов	2	2	2
микрористаллический воск	2	2	2
стеариновая кислота	0,5	0,5	0,5
техуглерод SRF N772	20	50	-
техуглерод MT N990	50	20	-
диоктилсебацинат	15	20	25
низкотемпературный печной техуглерод	-	-	70
рапсовое масло (Rapeseed Oil)	10	5	-
оксид цинка	5	5	5
дисперсия ЭТК, 75%-ная	1	1	0,63
тетрамелтиурамдисульфид	1	1	0,5
Свойства резины (вулканизация при 153 °С в течение 15 мин)			
Условная прочность при растяжении, МПа	13.4	14.5	16.7
Относительное удлинение при разрыве. %	585	500	330

Твердость по Шору А	50	60	70
---------------------	----	----	----

Таблица 2.27

Рецептура и свойства резин для изготовления автомобильных шлангов

Ингредиенты / свойства	Дозировка, масс.ч.				
	1	2	3	4	5
Состав смеси, масс. ч.					
Неопрен GW	70	-	-	-	100
Неопрен W0	30	-	-	-	-
Неопрен W	-	100	-	-	-
Неопрен WHV	-	-	100	100	-
высокоактивный оксид магния	4	4	4	4	4
октилированный дифениламин	4	2	4	4	2
смесь диарил-п-фенилендиаминов	2	2	1	1	2
микрокристаллический воск	-	-	2	2	1,5
стеариновая кислота	1	1	1	1	1
тонкоизмельченный кремнезем	8	-	-	-	-
твердый каолин	-	90	-	-	-
вазелин	-	2	-	-	-
низкомолекулярный; ПЭ	-	-	-	-	2,5
высокомолекулярный цис-ПБ	-	-	-	-	3
техуглерод FEF 550	65	-	-	-	-
техуглерод GPF 660	-	60	-	-	-
техуглерод SRF 772	-	-	30	40	-
техуглерод MT 990	-	-	120	120	-
техуглерод НАЯ 339	-	-	-	-	50
диоктилсебацат	15	10	-	-	-
ароматическое масло	-	15	40	45	20
рапсовое масло	8	-	-	-	-
кумароновая смола (жидкая)	-	-	-	-	5
оксид цинка	5	5	10	10	5
дисперсия ЭТК 75%-ная	0,66	0,9	1	1	-
меркаптобензтиазилдисульфид (МБГС)	1	-	-	-	1
ТМТД	-	0,5	0,25	0,25	-
Условная прочность при растяжении, МПа	16,5	11	12	11,7	20
относительное удлинение при разрыве, %	380	400	340	280	500
Твердость по Шору А	70	67	60	61	70

Таблица 2.28

Рецептура резин для изготовления кабельных оболочек

Ингредиенты	Дозировка, масс.ч.			
	1	2	3	4
Неопрен GW	100	-	-	-

Неопрен W-MI	-	100	-	-
Неопрен WRT	-	-	100	-
Неопрен TRT	-	-	-	50
Неопрен WHV-100	-	-	-	50
высокоактивный оксид магния	4	4	4	4
октилированный дифениламин	2	2	2	4
парафиновый воск	4	3.25	-	-
стеариновая кислота	1,5	-	-	0.5
микрористаллический воск	-	-	4	4
2-меркаптобензимидазол	-	05	-	-
смесь диарил-п-фенилендиаминов	-	-	-	2
техуглерод GPF 860	40	-	-	-
техуглерод FEF 550	-	-	20	-
техуглерод RCF	-	-	-	25
техуглерод SRF N772	-	-	-	30
Каолин	40	-	80	-
кремнезем	-	45	-	-
очищенный битум	10	-	-	-
Мел	-	-	30	-
триоксид сурьмы. 90%-ный	3	-	-	-
триэтаноламин	-	0,5	-	-
диоктилсебацинат	-	-	-	25
бутилкарбитолформаль	-	-	-	10
нафтеновое масло	5	-	10	-
ароматическая смола	-	-	20	-
активный винилсилан А 172, 45%-ный	-	1.25	-	-
диоксид титана (рутия)	-	5	-	-
трикрезилфосфат	-	12	-	-
оксид цинка	5	5	5	5
органический желтый пигмент	-	1	-	-
вазелин	-	-	3	-
дисперсия ЭТК, 75%-ная	-	1,3	1	2
Меркаптобензтиазолил-сульфенамид	1.5	0,5	0.5	0.5

Таблица 2.29

Рецептура пористой резины

Ингредиенты	Дозировка, масс.ч.			
	1	2	3	4
Неопрен TW-100	65	-	-	-
Неопрен TRT	35	-	-	-
Неопрен GW	-	100	100	100
высокоактивный оксид магния	2	4	2	4
октилированный дифениламин	2	2	2	2
микрористаллический воск	4	-	-	-
парафиновым воск	-	5	-	5

вазелин	2	-	-	-
стеариновая кислота	-	0,5	0,5	1
низкомолекулярный полиэтилен	-	-	-	3
техуглерод SRF 772	20	60	15	-
техуглерод MT 990	50	-	-	40
фактис	5	-	25	-
нафтовое масло	20	10	15	10
ароматическое масло	-	20	-	20
дисперсия оксида кальция	8	-	-	-
оксид цинка	5	5	5	5
диэтилтиокарбамид (ДЭТК)	1,5	-	-	-
дисперсия этилентиокарбамида, 75%-ная	-	-	-	-
циклогексилбензтиазилсульфонамид	-	-	0,5	-
бикарбонат натрия	-	-	-	10
карбонат кальция	-	-	25	-
порообразующее вещество – азодикарбонамид	4	6	10	-
п,п'-окси-бис-бензол-сульфанилгидразид	-	2	-	-

Таблица 2.30

Рецептура резин для изготовления конвейерных лент

Ингредиенты	Дозировка, масс.ч.				
	1	2	3	4	5
Состав смеси, масс. ч.					
Неопрен GW	100	100	100	60	-
Неопрен WRT	-	-	-	-	50
Неопрен W	-	-	-	-	50
БСК 1500	-	-	-	40	-
высокоактивный оксид магния	4	4	4	3	4
метилованный дифениламин	2	2	2	2	2
смесь диарил-п-фенилендиаминов	2	-	2	3	-
парафиновый воск	1	-	1	-	-
Микрокристаллический воск	-	-	-	1,5	-
Хлорсилоксан	-	1	-	-	-
стеариновая кислота	0,5	-	0,5	-	0,5
Низкомолекулярный полиэтилен	-	2	-	-	-
Высокомолекулярный дис-ПБ	4	-	4	-	-
смесь жирных спиртов	3	-	3	-	-
осажденный кремнезем	-	40	-	-	-
текуглерод ISAF 220	40	-	50	45	-
техуглерод SRF 772	-	-	-	-	25
гидроксид алюминия	30	-	-	25	-

триоксид сурьмы, 90%-ный	10	-	1	1,5	25
бромсодержащая добавка	10	-	-	5	-
Каолин	-	-	-	-	40
Мел	-	-	-	-	20
метаборат кальция	-	-	-	-	10
Сверхпроводимый техуглерод	-	5	-	-	-
хлорпарафин жидкий, 56%-ный	10	10	25	10	35
хлорпарафин твердый, 70%-ный	25	-	10	25	10
оксид цинка	5	5	5	5	5
сера	-	-	-	0.75	-
2-меркаптобензимидазол	-	0.5	-	-	-
МБТС	1	0.5	1	1	-
дисперсия ЭТК, 75%-ная	-	-	-	-	0.75

## 2.2 Морозостойкие резины

Под морозостойкостью резин понимают их способность сохранять эксплуатационные свойства при низких температурах. Морозостойкость определяется совместным действием двух процессов – стеклования и кристаллизации.

При понижении температуры в резинах замедляются релаксационные процессы, уменьшается эластичность, восстанавливаемость и контактное напряжение при сжатии, увеличиваются жесткость, статический и динамический модули, изменяется модуль потерь. Чем ниже температура, тем значительнее эти изменения, и при температуре ниже температуры стеклования ( $T_c$ ) резина переходит в стеклообразное состояние; при этом модуль увеличивается на два-три порядка. Модуль потерь и тангенс угла механических потерь проходят через максимум при температуре, обычно на несколько десятков градусов выше  $T_c$ . Температура стеклования разделяет стеклообразное состояние полимера и область перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Свойства, связанные с процессом стеклования, изменяются сразу после установления в материале соответствующей температуры, что может привести к потере работоспособности резин и изделий. Температура  $T_c$  зависит от скорости изменения темпера-

туры и скорости (или частоты) механического воздействия. При температурах ниже  $T_c$  находится область вынужденной эластичности, которая ограничена сверху  $T_c$ , а снизу некоторой температурой, которую интерпретируют как «предельную» температуру хрупкости  $T_{хр}$ .

Кристаллизация является фазовым переходом первого рода, сопровождающимся образованием кристаллической структуры. В результате уменьшается объем образца. Однако степень кристаллизации эластомеров обычно не превышает нескольких десятков процентов, поэтому изменения их механических характеристик не так велики, как при стекловании. Кристаллизация развивается во времени, и ее скорость проходит через максимум при температуре максимальной скорости кристаллизации  $T_1$ , на несколько десятков градусов выше, чем  $T_c$ . Скорость кристаллизации обычно характеризуют полупериодом кристаллизации  $\tau_{1/2}$ . Чем меньше скорость кристаллизации, тем больше  $\tau_{1/2}$ .

Для каучуков, представляющих собой сополимеры, особенно при высоких скоростях и степени кристаллизации соответствующих гомополимеров, характерен также процесс микрокристаллизации, т.е. образования кристаллов малых размеров, которые не всегда фиксируются рентгенографическим методом, но существенно влияют на механические свойства. Количество этих микрокристаллов, как правило, невелико.

Процессы кристаллизации и стеклования обратимы. Изменения свойств, обусловленные стеклованием, исчезают после нагревания, причем каждой температуре в переходной области соответствует свой уровень свойств. Изменения свойств, связанные с кристаллизацией, также исчезают после нагревания, однако при температуре, иногда значительно более высокой, чем температура, при которой проходила кристаллизация. Полностью все изменения исчезают лишь при нагревании до температуры выше равновесной температуры плавления  $T_{пл}$ . При температуре более низкой, чем  $T_{пл}$ , изменение свойств не происходит, однако при повторном охла-

ждении кристаллизация протекает быстрее, так как сохраняются зародыши кристаллизации.

Для деталей, где резина контактирует с другими материалами, изменения свойств при охлаждении могут приводить к микроразрушениям, в результате которых могут возникать необратимые изменения прочностных свойств, проявляющиеся при комнатной или повышенных температурах.

В зависимости от температурных областей проявления стеклования и кристаллизации, а также скорости кристаллизации эластомера доминирующим оказывается тот или иной процесс. Для каждого из рассматриваемых ниже случаев «вклада» кристаллизации и стеклования в морозостойкость требуется свой подход как к выбору параметров для оценки низкотемпературных свойств, так и к оптимальному составлению рецептуры. При этом возможны три предельных случая влияния стеклования и кристаллизации на морозостойкость эластомеров:

- для резин из некристаллизующихся каучуков (бутадиеннитрильных, бутадиенстирольных, некоторых типов эпоксидных) морозостойкость определяется только замедлением релаксационных процессов, приводящим к стеклованию;

- для резин из медленно кристаллизующихся каучуков морозостойкость при кратковременном воздействии низких температур («кратковременная морозостойкость») определяется стеклованием, а время работоспособности резин при температурах, более высоких, чем температура стеклования  $T_c$  («длительная морозостойкость») – кристаллизацией; к таким каучукам относятся натуральный каучук (НК), его синтетические аналоги, в частности СКИ-3, бутилкаучук, некоторые типы Наирита и полиуретанов, резины на основе смесей бутадиенового каучука (СКД) с некристаллизующимися каучуками и СКИ-3;

- для резин из быстро кристаллизующихся каучуков (бутадиеновых, силоксановых) морозостойкость определяется только кристаллизаци-

ей; нижний предел температуры эксплуатации таких резин иногда превышает температуру стеклования на 70-80 °С.

Так, при температуре максимальной скорости кристаллизации резины из СКД начинают утрачивать эластичность через 10-15 мин, а из НК – через 120-180 мин. Модуль эластичности закристаллизованного вулканизата СКД при -50 °С превышает модуль упругости для аналогичного аморфного образца в 20-30 раз. Снижение работоспособности резин из медленно кристаллизующихся каучуков при пониженной температуре происходит в период от нескольких часов до нескольких месяцев. Поэтому для оценки их морозостойкости методы испытаний, которые предусматривают только кратковременную выдержку образцов при пониженной температуре и не учитывают развитие процесса кристаллизации в течение хранения и эксплуатации, непригодны.

### **2.2.1 Параметры, характеризующие морозостойкость**

В отсутствие кристаллизации морозостойкость эластомера можно характеризовать температурой  $T_n$ , до которой сохраняется нужный уровень механических свойств, определяющих работоспособность изделия. Морозостойкость эластомеров характеризуют также температурой хрупкости, т.е. температурой, при которой полимер разрушается в заданных условиях механического воздействия. Широко используют температуру хрупкости, измеряемую в стандартных условиях нагружения (ГОСТ 7912-74). Однако следует учитывать, что это условная величина, зависящая от скорости приложения нагрузки и прочностных свойств эластомера в стеклообразном состоянии.

Для кристаллизующихся каучуков основной характеристикой морозостойкости является время сохранения заданного уровня свойств при определенной температуре. Это время минимально при температуре мак-

симальной скорости кристаллизации  $T_1$ . Следовательно, определение морозостойкости резин на основе кристаллизующихся каучуков в общем случае состоит из двух частей: сначала определяют наиболее низкую температуру  $T_n$ , при которой сохраняется необходимый уровень эластических свойств, затем время сохранения заданного уровня свойств в результате кристаллизации при  $T_n$  или  $T_1$ , а также равновесную температуру плавления  $T_n$  в отсутствие напряжения для тех кристаллизующихся каучуков, для которых она известна.

Часто для практических целей важна не только температурная граница морозостойкости  $T_n$ , но и степень сохранения тех или иных свойств при данной низкой температуре по сравнению с этими же свойствами при комнатной температуре. Существует ряд методов, характеризующих морозостойкость резин по их восстанавливаемости при отрицательных температурах. Они основаны на регистрации изменения соотношения между обратимой и необратимой составляющими деформации и заключаются в определении способности образца восстанавливать свои размеры после деформации. Такой подход характеризует релаксационные свойства резин и может быть использован при разных видах деформации (как при растяжении, так и при сжатии). В России стандартизованы три метода определения относительной морозостойкости: ГОСТ 13808-79 «Определение морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия»; ГОСТ 13270-85 «Метод определения способности к кристаллизации при сжатии»; ГОСТ 408-78 «Определение морозостойкости при растяжении».

По ГОСТ 408-78 морозостойкость резин при растяжении характеризуют коэффициентом морозостойкости. Это отношение удлинения образца под действием нагрузки при пониженной температуре к удлинению образца при  $23^\circ\text{C}$ . Можно определять также температуру, при которой модуль при растяжении увеличивается в 2, 5, 10 или 100 раз по сравнению с модулем при  $23^\circ\text{C}$ . Разновидностью метода восстанавливаемости является так-

же распространенный за рубежом метод TR, заключающийся в измерении восстанавливаемости образца в сканирующем режиме, при котором образец растягивают при комнатной температуре, затем охлаждают ниже  $T_c$ , освобождают от нагрузки, после чего его температура повышается с заданной скоростью. При использовании метода TR обычно отмечают температуры, при которых образец восстановился на 2, 10, 30 или 50 %. Обычно приводят данные, относящиеся к восстановлению образца на 10 % (TR-10).

Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия  $K_B$  (ГОСТ 13808-79) обычно используют для характеристики морозостойкости резин, предназначенных для уплотнения. За рубежом часто используют метод Гемана – определение температуры, при которой модуль жесткости резины при кручении увеличивается в определенное число раз по сравнению с модулем, измеренным при комнатной температуре.

Разнообразие условий эксплуатации резинотехнических изделий приводит к необходимости для правильного определения их морозостойкости проводить испытания непосредственно в рабочих узлах или на стендах, где создаются условия, близкие к эксплуатационным. При этом следует учитывать как особенности конструкции, так и особенности морозостойкости и теплопроводности эластомерных материалов. Это требует правильного, научно обоснованного выбора режима испытания в каждом отдельном случае. Особенно важно правильно выбирать время термостабилизации с учетом скорости кристаллизации эластомеров и время, необходимое для установления температуры окружающей среды в изделии, которое может быть достаточно продолжительным при испытании массивных изделий.

Так как исследование морозостойкости резиновых деталей в условиях их эксплуатации сопряжено с большими трудностями, важной задачей

является оценка морозостойкости РТИ по морозостойкости резин. Для этого необходимо правильно выбрать показатель морозостойкости резин, коррелирующий с морозостойкостью РТИ (ответственный показатель) и найти его критическое значение для данного вида детали. Единственным видом РТИ, для которого это сделано в полной мере, являются неподвижные уплотнительные детали. Для них принято, что ответственным показателем является восстанавливаемость (ГОСТ 13808-79) и критическое значение  $K_B$ , при котором сохраняется герметичность уплотнительного соединения, составляет 0,2.

## 2.2.2 Принципы создания морозостойких резин

**Выбор типа каучука.** Морозостойкие резины изготавливают, как правило, из морозостойких каучуков. Для получения морозостойких резин необходимо, по возможности, выбирать каучуки с низкой  $T_c$ , в которых затруднена кристаллизация.

Таблица 2.31

Низкотемпературные характеристики каучуков

Каучуки	Марка	$T_c$ , °C	$T_i$ , °C	$t_n$ , мин	$T_n$ , °C	$T_{пл}$ , °C
Изопреновые: натуральный синтетический	НК-68	-68÷-73	-25	$10^2-10^5$	-63÷-68	+40
	СКИ-3	-68÷-71	-25	$10^2-10^5$	-63÷-65	
Бутадиеновые	СКД	-102÷-112	-55	$10-10^3$	-30÷-50	
	СКДП	-95÷-100	-55	$10^2-10^4$	-90÷-95	
Бутадиенстирольные	СКМС-10	-78	-	-	-70÷-75	
	ДССК-18	-75	-	-	-65÷-70	
	СКС-30	-52÷-54	-	-	-45÷-48	
	СКС-50	-30	-	-	-25÷-30	
Бутадиеннитрильные	СКН-18	-47÷-50	-	-	-40÷-56	
	(БНКС-18)	-40÷-42	-	-	-35÷-45	
	СКН-26	-25÷-30	-	-	-20÷-30	
	(БНКС-26)					
СКН-40						
(БНКС-40)						
Хлоропреновые	Наирит КР	-40÷-42	-10	$10^2-10^4$	-35÷-40	+80
Этиленпропиленовые	СКЭП*	-55÷-65	-	-	-50÷-55	
	СКЭПТ*	-55÷-60	-	-	-50÷-55	
Бутилкаучук	БК		-69	$10^4-10^6$	-55÷-60	-20

Фторкаучуки	СКФ-26	-20	-	-	-12÷-15	
	СКФ-32	-18	-	-	-10÷-15	
	СКФ-260*	-40	-	-	-30÷-35	
Силоксановые	СКТВ-1	-125÷-130	-78	0,01-10 <sup>2</sup>	-50÷-60	-25
	СКТФВ-803	-115÷-110	-78	0,01-10 <sup>3</sup>	-65÷-80	
	СКТФВ-2101	-110	-78	-	-95÷-100	
		-130	-	-	-125	
	СКТЭ-30	-105	-	-	-90	
	СКТФТ-50	-80	-78	-	-55	
Уретановые	СКУ-8А	-35÷-30	+5	10-10 <sup>2</sup>	-25÷-30	
	СКУ-ПФ	-35÷-40	+5	-	-30÷-35	
Пропиленоксидные	СКПО	-74	-	-	-60÷-65	

\* На морозостойкость влияет микрокристаллизация.

В таблице 2.31 приведены температуры стеклования ( $T_c$ ), максимальной скорости кристаллизации ( $T_1$ ), время, в течение которого сохраняются высокоэластические свойства при температуре максимальной скорости кристаллизации ( $t_n$ ), и температура нижней границы сохранения эластических свойств ( $T_n$ ) для различных каучуков. Эти данные показывают, насколько можно регулировать нижнюю границу работоспособности резин, меняя структуру каучуков при синтезе и состав эластомерных материалов. Для некристаллизующихся каучуков увеличение содержания полярных и массивных заместителей (например, в рядах СКН-18, СКН-26, СКН-40 и СКМС-10, ДССК-18, СКС-30, СКС-50) приводит к повышению температуры стеклования. Для кристаллизующихся каучуков введение массивных звеньев нарушает регулярность цепей и замедляет кристаллизацию, сдвигая  $T_n$  в область более низких температур (например, введение пиперилена в СКД или замена метильных групп на фенильные в силоксанах).

**Введение пластификаторов.** После того, как выбран тип каучука, наиболее эффективным способом снижения  $T_c$  резин является введение пластификаторов. Следует различать пластификаторы, которые понижают  $T_c$ , т.е. улучшают морозостойкость, и мягчители, которые понижают температуру текучести резиновых смесей, но не оказывают заметного влияния на морозостойкость резин.

Из всего многообразия пластификаторов для получения морозостойких резин в основном используют сложные эфиры – фталаты, себацинаты, адипинаты. При составлении рецептов резин традиционно в течение многих лет применяют дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), дибутилсебацинат (ДБС) и ряд других пластификаторов. Их применение для других целей нецелесообразно не только из-за их относительно высокой стоимости, но и из-за снижения механических свойств вулканизатов при введении больших количеств этих пластификаторов в резиновые смеси. Чем эффективнее пластификатор снижает  $T_c$ , тем меньше он замедляет, а иногда и ускоряет кристаллизацию резин на основе кристаллизующихся каучуков.

Для улучшения морозостойкости обычно вводят 10-20 масс. ч. пластификатора на 100 масс. ч. каучука, иногда содержание пластификатора увеличивают до 30 масс. ч. и более. При этом необходимо учитывать не только возможность снижения физико-механических показателей резин, но и многочисленные диффузионные процессы, протекающие в резинах при их хранении и эксплуатации. Последнее обстоятельство особенно важно. Миграция пластификаторов из резин в воздух, а также в углеводородные среды при контакте РТИ с маслами, топливом, смазками, особенно при повышенных температурах, может быть причиной понижения морозостойкости резин на основе некристаллизующихся каучуков при увеличении времени хранения и эксплуатации, т.е. понижения «длительной» морозостойкости.

Основная часть пластификатора экстрагируется из резин на первых стадиях набухания, а затем скорость этого процесса существенно снижается. После выдержки резин на основе бутадиеннитрильного и хлоропренового каучуков в автомобильном бензине при 20 °С практически весь пластификатор вымывается за 24 ч. Выдержка резины на основе БНК в топливе Т-1 при 50 °С в течение 720 ч приводит к полной потере дибутил-

себацината. Количество экстрагируемого пластификатора возрастает при увеличении содержания ароматических и нафтеновых соединений в органических жидкостях; одновременно повышается степень замещения пластификатора на экстрагируемую жидкость. Полиэфирные пластификаторы вымываются с меньшей скоростью, чем другие низкомолекулярные соединения, т.е. обеспечивают более длительное сохранение морозостойкости и более высокий ее уровень.

При использовании дибутилсебацината (ДБС) – пластификатора, обеспечивающего наиболее высокую морозостойкость резин, необходимо учитывать его способность к кристаллизации. Эффективность действия пластификатора определяется не только самим его присутствием в резине, но и изменением структуры каучуковой матрицы, что наиболее полно реализуется при контакте молекул пластификатора и каучука в латексе. Однако этим способом не удастся полностью исключить или в значительной степени ограничить экстрагирование пластификатора углеводородной средой.

Для создания морозостойких резин значительный интерес представляют недавно появившиеся на рынке сырья пластификаторы ДАЭНДК-смесь сложных эфиров, полученных переэтерификацией диметилловых эфиров низших дикарбоновых кислот  $C_4$ - $C_6$  (адипиновой, глутаровой, янтарной) со смесью спиртов и их высококипящих эфиров, ДБЭА-дибутоксидиладипинат, ТХЭФ -трихлорэтилфосфат, ЭДОС - смесь диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров, ПЭФ-1 – смесь монофениловых эфиров этиленгликоля и фенилгликоля.

Предлагаются новые способы введения пластификаторов – пластификация набуханием, заключающаяся в выдержке изделия в пластификаторе, что позволяет получать резины с температурой стеклования на  $5-10^{\circ}C$  ниже, чем у резин, пластифицированных традиционным способом.

Исследуется возможность использования низкомолекулярных поли-

меров для создания невымывающихся жидкостями пластификаторов, например, в резиновые смеси вводится низкомолекулярный полиэтилен, низкомолекулярный модифицированный атактический полипропилен или привитой полисилоксан, однако проблема невымывающихся пластификаторов до настоящего времени не решена.

**Выбор вулканизирующей группы.** Правильный выбор вулканизирующей группы является важным рецептурным фактором повышения морозостойкости резин. Сшивание каучуков приводит к уменьшению свободного объема и повышению  $T_c$ , снижению коэффициента морозостойкости. Однако при обычных плотностях вулканизирующей сетки, принятых для эластомеров, когда расстояние между узлами сетки остается существенно большим, чем длина кинетического сегмента,  $T_c$  меняется мало. В то же время увеличение до определенной степени плотности сетки повышает коэффициент морозостойкости резин на основе полярных и неполярных каучуков в области перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние, т.е. при температурах, на 10-15 °С выше  $T_c$ . Для резин на основе полярных каучуков серной вулканизации превалирует первый эффект (снижение коэффициента морозостойкости), а для резин пероксидной вулканизации – второй (повышение коэффициента морозостойкости). В случае неполярных каучуков при повышении плотности сшивания второй эффект заметен для резин и серной, и пероксидной вулканизации.

Для кристаллизирующихся каучуков влияние поперечных связей и других образующихся при вулканизации структур на морозостойкость резин проявляется, прежде всего, в нарушении регулярности цепей макромолекул, что приводит к увеличению  $\tau_{1/2}$  и  $t_n$ . Влияние плотности поперечных связей на кристаллизацию можно рассматривать как результат появления запрещенного объема вокруг связей, кристаллизация в котором невозможна. В общем случае,  $\tau_{1/2}$  изменяется с увеличением плотности сетки по кривой с минимумом.

Не все типы вулканизирующих групп одинаково эффективно замедляют кристаллизацию. Для резин на основе НК, СКИ-3 и СКД наиболее сильное замедление кристаллизации достигается при использовании вулканизирующих групп, приводящих к образованию полисульфидных связей и модификации цепи полимера в присутствии ускорителей типа каптакса и альтакса. Весьма эффективно для замедления кристаллизации указанных каучуков использование вулканизирующих групп, содержащих серу с сульфенамидными ускорителями. В этом случае полупериод кристаллизации  $\tau_{1/2}$  может возрасти в десятки и сотни раз, а предельная степень кристаллизации уменьшаться в 1,5-2 раза. В меньшей степени замедляют кристаллизацию сетки, образованные при вулканизации тетраметилтиурамдисульфидом без серы или с малым ее содержанием (~ 0,5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука), а также пероксидом, т.е. образованные преимущественно моносulfидными или С-С-связями.

**Выбор наполнителя.** Влияние наполнителя на морозостойкость резин определяется особенностями структуры, возникающей при взаимодействии наполнителя с каучуком. Между частицами активного техуглерода и каучуком образуются разнообразные связи – от слабых физических до прочных химических, а на частицах наполнителя возникает слой адсорбированного каучука. Введение техуглерода, как правило, не изменяет или незначительно повышает  $T_c$  резин, однако существенно влияет на их поведение в области перехода от высокоэластического в застеклованное состояние, т.е. при температурах выше  $T_c$ . Коэффициент морозостойкости снижается с увеличением дисперсности техуглерода и его содержания в резине, причем этот эффект заметнее для резин из неполярных каучуков. Так, введение техуглерода вызывает снижение морозостойкости резин на основе СКМС-3ОАРКМ-15 в большей степени, чем резин на основе СКН-26.

Для каучуков, способных к кристаллизации, влияние наполнителя на

морозостойкость резин неоднозначно и связано с его воздействием на каждую стадию процесса кристаллизации.

Влияние наполнителя на кристаллизацию проявляется в основном при действии внешнего напряжения. Поэтому для резин в ненапряженном состоянии (или при деформации  $\sim 0,2$ ) при среднем содержании наполнителя влияние его на полупериод кристаллизации невелико и сильнее проявляется для резин с полисульфидными вулканизационными связями. При сверхбольших дозировках активного наполнителя происходит подавление кристаллизации, которое объясняется снижением молекулярной подвижности в тонком слое каучука на границе с наполнителем, сопоставимостью толщин слоев каучука между частицами наполнителя с критическими размерами зародыша, а также концентрированием наиболее способной к кристаллизации части каучука непосредственно на его поверхности.

**Смеси каучуков.** В ряде случаев для улучшения морозостойкости в резиновые смеси на основе индивидуального каучука добавляют второй каучук с хорошими низкотемпературными свойствами. Как правило, большинство подобных композиций являются термодинамически несовместимыми, для них характерно наличие двух температур стеклования. Для резин из таких смесей каучуков характерна широкая переходная область из высокоэластического состояния в стеклообразное. Эта область начинается с начала переходной области каучука с наиболее низкой  $T_c$  и завершается с концом переходной области каучука с наиболее высокой  $T_c$ . Однако при температурах, близких к  $T_c$  низкостекляющего компонента, подобные резины ведут себя как жесткие стеклообразные материалы вплоть до определенной температуры, которую называют «условной температурой стеклования», т.е. наличие низкой  $T_c$  композиции не отражает реальной морозостойкости материала. Морозостойкость резин в этом случае можно характеризовать этой «условной температурой стеклования», которая является промежуточной между  $T_c$  каучуковых компонентов и которой соот-

ветствует нулевое значение восстанавливаемости резин. Коэффициенты морозостойкости резин на основе смесей эластомеров в каждом конкретном случае зависят от соотношения компонентов в смеси (морозостойкость системы в основном определяет тот каучук, который образует непрерывную фазу), типа вулканизирующей системы, способа приготовления композиций и других факторов.

Введение второго каучукового компонента в резиновые смеси на основе кристаллизующихся каучуков широко применяется для снижения скорости кристаллизации композиций. При кристаллизации смесей кристаллизующегося каучука с некристаллизующимся, система разбавляется, и кристаллизация замедляется даже в случае несовмещающихся каучуков тем больше, чем выше содержание добавки в смеси, при этом температура максимальной скорости кристаллизации  $T_1$  остается практически неизменной. Если кристаллизующимися в смеси являются оба компонента, они могут как подавлять, так и усиливать кристаллизацию друг друга. Примером системы, в которой каучуки несовместимы и имеет место взаимное замедление кристаллизации, являются смеси цис-1,4-полиизопрена и цис-1,4-полибутадиена (СКИ-3 и СКД), которые нашли широкое практическое применение для изготовления морозостойких резин (например, шинные резины). Для этой системы в широком интервале соотношений компонентов сохраняются два максимума скорости кристаллизации, совпадающие с температурами их максимальной скорости кристаллизации. Наличие в смеси некристаллизующегося третьего полимера, например СКМС-ЗОАРКМ-15, еще больше подавляет кристаллизацию образцов.

Выбор каучуковых компонентов в смеси зависит от комплекса требований к свойствам резин. Правильный выбор каучука или смеси каучуков, пластификатора, вулканизирующей группы и наполнителя позволяет получить резины, работоспособные до  $-45$   $-50$  °С с использованием широко доступных каучуков.

Для совмещения могут быть выбраны каучук и термопласт, в этом случае необходима оптимальная вулканизация только одной фазы. Более сложным является создание морозостойких резин с высокой агрессивностью. Например, для обеспечения морозостойкости в сочетании с маслобензостойкостью можно проводить поверхностную модификацию резин.

**Особенности создания резин для арктического применения.** Резины для технических изделий, которые предназначены для эксплуатации в районах с холодным климатом, должны соответствовать требованиям Приложения 4 к ГОСТ 14892-69. Согласно этим требованиям материалы, применяемые для изготовления деталей автомобилей, тракторов, строительных, подъемно-транспортных машин, эксплуатируемых при температуре до минус 60 °С, должны иметь следующие показатели: при работе на воздухе коэффициенты морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия  $K_v$  при -60 и -50 °С должны быть не менее 0,2 и 0,4-0,5 соответственно, температура хрупкости – в пределах от -60 до -70 °С, в зависимости от группы деталей и твердости резин. При работе в топливах, маслах и гидравлических жидкостях коэффициент морозостойкости резин при температуре -50 °С должен составлять 0,2-0,3, а температура хрупкости - от -50 до -60 °С в зависимости от вида деталей, типа жидкой среды и твердости резины.

Из таблицы 2.31 следует, что число каучуков, которые могут надежно эксплуатироваться при температурах от -50 до -60 °С, ограничено. Наиболее морозостойким каучуком общего назначения является некристаллизирующийся  $\alpha$ -метилстирольный каучук СКМС-10. Резины на его основе работоспособны при -70 °С, однако их использование затруднено из-за неудовлетворительных технологических свойств каучука. Некристаллизирующийся бутадиенстирольный каучук растворной полимеризации ДССК-18 также обеспечивает высокую морозостойкость и не требует термопла-

стикации, но его промышленный выпуск в настоящее время осуществляется в ограниченном количестве. Каучук СКД, который имеет одну из самых низких температур стеклования, для производства морозостойких РТИ практически не используется из-за высокой склонности к кристаллизации, которая еще выше для каучука неодимовой полимеризации. Другие бутадиеновые каучуки (СКДИ, СКДП), в которых кристаллизация бутадиенового блока подавлена присутствием в макромолекуле звеньев пиперилена или изопрена, еще не получили широкого распространения. Определенный интерес для производства морозостойких РТИ представляют кристаллизующиеся силоксановые и этиленпропиленовые каучуки,  $T_n$  которых может составлять  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Они также обладают высокими озоно- и термостойкостью. При правильном составлении рецептур резин, в которых учтена их способность к кристаллизации и микрокристаллизации (характерна для СКЭП и СКЭПТ), они могут быть рекомендованы для производства изделий повышенной морозостойкости, работающих на воздухе в условиях низких температур.

Таблица 2.32

Сравнительная характеристика резин на основе маслобензостойких каучуков

Показатели	Каучуки						
	БНК	ГБНК	ЭХГК	АК	УК	ХПК	ФК
Прочность	О	О	Х	У	О	О	Х
Эластичность	Х-У	Х	Х	П	О	Х	У
Истирание	О	О	Х	У	О	Х	У
Раздир	Х	Х	Х	П	О	Х	У
Озоностойкость	У	О	О	О	О	Х	О
Бензостойкость	Х-О	О	О	Х	Х	У	О
Маслоскойкость:	У-Х	Х	Х	Х	У	У	О
При $100\text{ }^{\circ}\text{C}$	П	П	У	П	П	П	О
При $150\text{ }^{\circ}\text{C}$							
Теплостойкость:	О	О	О	О	Х	О	О
При $100\text{ }^{\circ}\text{C}$	У-Х	О	О	О	У	У	О
При $150\text{ }^{\circ}\text{C}$	П-У	Х	У	У	П	П	О
Усталостная выносливость при изгибе	Х	Х	У	Х	О	Х	У
Морозостойкость:	Х-У	У	У	П	Х	У	П
До $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$	У-П	П	П	П	П	П	П
До $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$							
Условные обозначения: О – отлично, Х – хорошо, У – удовлетворительно, П – плохо, БНК –							

бутадиеннитрильные каучуки, ГБНК – гидрированные БНК, ЭХГК – эпихлоргдринный каучук, АК – акрилатный каучук, УК – уретановый каучук, ХПК – хлоропеновый каучук, ФК – фторкаучук.

Особенные трудности связаны с созданием морозостойких резин на основе маслбензостойких каучуков, что связано как со сравнительно высокими  $T_c$ , так и с диффузионными процессами проникновения молекул среды в резину и вымывание из нее пластификаторов.

Сравнительная характеристика маслбензостойких резин приведена в таблице 2.32. Использование дорогих некристаллизующихся фторсилоксановых каучуков позволяет получать уникальные резины, морозостойкие до минус 90 °С. Однако обеспечение морозостойкости до -60 °С резин массового назначения, тем более в сочетании с агрессивностью, требует специальных подходов. Маслбензостойкие резины, морозостойкие до -55°С, можно получить на основе каучуков СКН-18 и БНКС-18. Однако при эксплуатации в арктических условиях эластомерные материалы на основе БНКС-18 работают на пределе своих возможностей и в ряде случаев их маслбензостойкость недостаточна. Весьма перспективными являются гидрированные бутадиеннитрильные каучуки, однако их низкотемпературные свойства изучены недостаточно.

Перспективным каучуком для работы в арктических условиях является пропиленоксидный каучук (СКПО), который имеет низкую температуру стеклования ( $T_c = -74$  °С), малую склонность к кристаллизации и высокий коэффициент морозостойкости (для резин при -50 °С  $K_v = 0,63$ ).

При круглогодичной эксплуатации в арктических условиях неприемлем традиционный способ повышения морозостойкости резин – введение повышенных дозировок пластификаторов. Резкие сезонные и суточные колебания температуры создают условия для нестабильности эксплуатационных свойств резин.

При разработке резин для работы в арктических условиях необходи-

мо комплексно использовать все пути создания морозостойких резин.

Такой подход позволяет получать новые резины на основе смесей бутадиеннитрильного и диеновых каучуков, пропиленоксидного каучука и политетрафторэтилена. Полученные резины работоспособны в широком интервале температур, обладают высоким уровнем маслбензостойкости и износостойкости, низкими значениями остаточной деформации сжатия, высокой эластичностью как при высоких, так и при низких температурах.

В перспективе можно также ожидать расширения перечня каучуков, позволяющих получать морозостойкие резины.

### **2.2.3 Морозостойкость резин на основе различных каучуков**

**Изопреновые каучуки.** Натуральный каучук и его синтетические аналоги имеют высокую регулярность структуры, которая предопределяет их способность к кристаллизации, определяемой содержанием цис-1,4-звеньев, и убывает в ряду: натуральный каучук, изопреновые каучуки, получаемые на катализаторах Циглера-Натта (СКИ-3, СКИ-5), изопреновые каучуки, получаемые на литиевых катализаторах (СКИЛ). Для НК  $\tau_{1/2} = 2 \div 4$  ч, для полиизопрена, полученного на комплексных катализаторах  $\tau_{1/2} = 25$  ч, а для каучука, полученного на литиевых катализаторах  $\tau_{1/2} > 300$  ч.

Кроме кристаллизации при низких температурах для изопреновых каучуков и резин на их основе характерна кристаллизация при растяжении (при относительном удлинении более 200 %) при комнатной и повышенных температурах, что обеспечивает высокую прочность резин. Кристаллизация в отсутствие напряжения возможна также при хранении при комнатной и при более низких температурах, поэтому при переработке резиновых смесей необходимы стадии пластикации и/или декристаллизации «распарки». Предельная степень кристалличности для СКИЛ составляет 25%, для СКИ-3 – 30%, для НК – 30-35%.

Резины на основе стереорегулярных изопреновых каучуков характеризуются высокой кратковременной морозостойкостью, а длительная морозостойкость определяется процессами кристаллизации.

Изопреновые каучуки применяются не только в индивидуальном виде, но и в композициях с другими каучуками, главным образом с натуральным, бутадиенстирольным и стереорегулярным бутадиеновым. В этом случае происходит замедление скорости кристаллизации компонентов смеси, что приводит к повышению длительной морозостойкости вулканизатов из смесей каучуков. Добавление СКМС-10 эффективнее замедляет кристаллизацию резин из СКИ-3, чем добавление СКД. Введение в резиновые смеси до 30 % этиленпропиленового каучука приводит к резкому повышению озоностойкости вулканизатов.

Для резин на основе НК и СКИ-3 наиболее сильное замедление кристаллизации достигается при использовании вулканизирующих групп, приводящих к образованию полисульфидных связей. Для замедления кристаллизации этих каучуков весьма эффективно использование вулканизирующих групп, содержащих серу с сульфенамидными ускорителями. В этом случае полупериод кристаллизации может увеличиваться в десятки и сотни раз, а предельная степень кристаллизации уменьшаться в 1,5-2 раза. Резины из НК, вулканизованные с использованием достаточного количества серы, не успевают закристаллизоваться в течение зимнего периода, применение полуэффективных и эффективных вулканизирующих систем практически не замедляет кристаллизацию резин.

**Бутадиеновые каучуки.** В зависимости от способа полимеризации бутадиеновые каучуки содержат разное количество цис-1,4, транс-1,4 и 1,2-структур, имеют различные молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение, а также степень разветвленности. Параметры их кристаллизации существенно различаются.

Температура стеклования полибутадиена тем выше, чем больше со-

держание 1,2-звеньев. Количество цис-1,4-звеньев мало влияет на  $T_c$  (таблица 2.33), но сильно влияет на скорость кристаллизации: увеличение их содержания приводит к существенному повышению скорости кристаллизации.

Таблица 2.33

Влияние состава бутадиеновых каучуков на температуру стеклования

Содержание звеньев, %			$T_c$ , °C	Плотность энергии когезии, кДж/моль
цис-1,4	транс-1,4	1,2		
87-95	2-8	2-5	-105	4,31
30-50	45-55	10-15	-95	4,61
10-20	60-75	15-25	-85	4,98
10-15	15-25	65-70	-50	6,62

Использование вулканизирующих систем, образующих ди- и полисульфидные связи, изменяет ситуацию при содержании цис-звеньев, не превышающем 90 %: кратковременная морозостойкость определяется стеклованием, т.е. резины очень морозостойки, но выдержка образцов при отрицательных температурах в течение достаточно малого времени (1-2 ч) приводит к потере эластических свойств. Так, коэффициент морозостойкости при растяжении стандартных вулканизатов СКД, выдержанных в течение 5, 30 и 120 мин при  $-30$  °C, когда кристаллизация отсутствует, равен 0,91-0,96, а при  $-55$  °C он составляет 0,60, 0,57 и 0,10 соответственно. Поэтому стереорегулярные полибутадиены применяют в основном в смесях с другими каучуками, наиболее часто с бутадиенстирольными или СКИ-3 в количестве 20-60 % от общего содержания каучука. В этом случае нижняя граница работоспособности определяется условной температурой стеклования, которая на 30-40 °C выше  $T_c$  полибутадиена.

Для изготовления морозостойких изделий предпочтительнее применять резины на основе комбинаций бутадиеновых каучуков с другими каучуками. Это серийные резины следующих марок: ИРП-1346, ИРП-1347, ИРП-1348, 15-Кз-140, 6252, К-6252ф, ИРП-1231.

Перспективными с точки зрения морозостойкости являются разрабо-

тываемые сополимеры бутадиена и изопрена.

**Бутадиенстирольные каучуки.** Статистические сополимеры бутадиена и стирола или  $\alpha$ -метилстирола являются наиболее распространенными каучуками общего назначения. В зависимости от способа получения и температуры они различаются структурой бутадиеновой части. Вследствие статистического, нерегулярного распределения звеньев стирола и бутадиена в макромолекуле все типы бутадиенстирольных каучуков с содержанием стирола 10 % и более и резины на их основе не кристаллизуются, их морозостойкость определяется процессом стеклования.

В ряду СКС-10, СКС-30, СКС-50  $T_c$  повышается от  $-78$  до  $-30$  °С. Сополимеры с содержанием стирола менее 30 % относятся к морозостойким резинам. Из-за различной структуры бутадиеновой части каучуков морозостойкость резин из БСК, полученных растворной полимеризацией, несколько выше, чем морозостойкость резин из эмульсионных каучуков. Резины из бутадиенстирольных каучуков имеют меньшую кратковременную морозостойкость, чем резины из натурального или бутадиенового каучука. Введение 25% полибутадиена в резиновые смеси на основе БСК позволяет повысить морозостойкость резин из БСК так, что  $T_H$  снижается на  $15-20$  °С. Введение пластификаторов (например, сложные эфиры фталевой, себациновой, адипиновой и ароматических поликарбоновых кислот) приводит к снижению температуры стеклования и повышению морозостойкости резин на основе БСК. Каучуки с малым содержанием стирола могут служить невымываемыми пластификаторами для бутадиеннитрильных каучуков. Для получения наиболее морозостойких резин на основе бутадиенстирольных каучуков используют вулканизацию пероксидами.

**Бутадиеннитрильные каучуки.** Эти каучуки являются статистическими сополимерами, получаемыми эмульсионной полимеризацией бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК). В промышленных каучуках содержание нитрила акриловой кислоты составляет  $17-50$  %, при увеличе-

нии его содержания  $T_c$  эластомеров повышается (от -50 до -25 °С). Звенья НАК распределены в макромолекуле бутадиеннитрильных каучуков нерегулярно, поэтому БНК и резины на их основе не кристаллизуются, их морозостойкость полностью определяется стеклованием. При этом, чем ниже  $T_c$ , тем хуже маслостойкость каучука и резин на его основе.

Из БНК, производимых в нашей стране, наилучшую морозостойкость имеют СКН-18 и заменивший его БНКС-18. Однако при замене эмульгатора, т.е. при переходе от сульфонатного каучука (СКН) к парафинатному (БНКС) морозостойкость ряда резин снижается. Это связано не с ухудшением низкотемпературных свойств самого каучука, а с изменением структуры вулканизата в присутствии эмульгатора.

Новый тип каучуков марок Нитриласт имеет ряд преимуществ перед традиционными БНК, однако морозостойкость их несколько хуже.

Для вулканизации БНК применяют серу, тетраметилтиурамдисульфид (при получении теплостойких резин); ускорителями вулканизации служат, как правило, N-циклогексилбензтиазол-2-сульфенамид (сульфенамид Ц), ди(2-бензтиазолил)дисульфид, 2-меркаптобензтиазол. Вулканизация резиновых смесей с малым количеством серы тетраметилтиурамдисульфидом и пероксидами, а также введение малоактивных наполнителей (не более 60 масс, ч.) позволяет получать резины с высокой морозостойкостью. Морозостойкость радиационного и пероксидного вулканизатов БНК при прочих равных условиях на 10 °С выше, чем у серных.

Введение пластификаторов является эффективным способом повышения морозостойкости БНК. В качестве пластификаторов используют главным образом сложные эфиры (фталаты, себацинаты), а также канифоль, инденкумароновые смолы. В последнее время применяют новые пластификаторы, такие, как ДАЭНДК, ДБЭА, ТХЭФ и др. В зависимости от содержания и типа пластификатора минимальная температура эксплуатации  $T_n$  резин на основе БНК, составляет: БНКС-18 – (-45 ÷ -55) °С,

БНКС-26 – (-40 ÷ -50) °С, БНКС-40 – (-10 ÷ -30) °С.

При необходимости разработки резин, предназначенных для эксплуатации до (-50 ÷ -55) °С при контакте с углеводородными средами, введение больших дозировок пластификатора (более 20 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука) нецелесообразно из-за возможного его вымывания или улетучивания в процессе эксплуатации и хранения.

Наиболее морозостойкими, работоспособными до -55 °С, являются серийные резины следующих марок В-14-1, 7-В-14-1, 7130, 7-7130, 51-1666-2, ИРП-1353, ИРП-1352, 51-1668, 51 -1683,98-1,4326-1 НТА, 57-5037, ИРП-1078.

**Хлоропреновые каучуки.** Стереорегулярный полимер хлоропрена (2-хлорбутадиена-1,3) представляет собой гомополимер регулярной структуры, способный к кристаллизации. Многообразие марок ХПК обусловлено потребностью в резинах с разной способностью к кристаллизации, что достигается как созданием различной структуры гомополимера в результате регулирования ее при синтезе, так и получением сополимеров (сополимеры хлоропрена со стиролом, изопреном, дихлорбутадиеном).

ХПК кристаллизуются при хранении (особенно при температурах ниже 20 °С), в том числе в составе резиновых смесей, а также при деформации резин выше 20 %. Степень и скорость кристаллизации зависят от строения каучука. ХПК серного регулирования по сравнению с каучуками, в которых для регулирования молекулярной массы используются меркаптаны, кристаллизуется хуже вследствие меньшей регулярности структуры. Температура максимальной скорости кристаллизации  $T_c = -10$  °С, температура плавления кристаллической фазы 80 °С.

Для получения морозостойких резин предпочтительнее выбирать Наириты ДП, ДХ, ДСН, Неопрены GRT, GW, Байпрены 110,112, 114 и др.

Кратковременная морозостойкость резин из ХПК определяется стеклованием даже в случае каучуков наиболее регулярной структуры. Однако

создание резин с длительной морозостойкостью требует сочетания приемов, приводящих к снижению  $T_c$  и замедляющих кристаллизацию. Поэтому для получения масломорозостойких резин широко используют смеси хлоропренового каучука с морозостойкими бутадиеннитрильными каучуками типа СКН-18 (БНКС-18). Введение пластификаторов, правильно подобранной вулканизирующей группы и наполнителя позволяет получать резины морозостойкостью от  $-45$  до  $-50$  °С.

Влияние пластификаторов на кристаллизацию ХПК в первую очередь определяется их природой. Так, бутилолеат ускоряет кристаллизацию, причем это ускорение пропорционально количеству введенного пластификатора, эфиры фталевой кислоты (дибутилфталат, диоктилфталат) и эфиры фосфорной кислоты являются замедлителями кристаллизации. Температура хрупкости вулканизатов, содержащих 15 масс. ч. ДБФ, ДОФ, составляет от  $-47$  до  $-50$  °С, а для резин без пластификатора  $T_{xp} = -40$  °С. Для ХПК особенно наглядно выполняется правило, согласно которому, чем эффективнее пластификатор снижает  $T_c$ , тем меньше он замедляет, а иногда и ускоряет кристаллизацию.

Возможности замедления кристаллизации ХПК путем выбора вулканизирующей группы невелики, так как частицы MgO и ZnO, входящие в состав традиционных вулканизирующих групп для ХПК, служат центрами зародышеобразования и кристаллизация ускоряется. Влияние наполнения на кристаллизацию хлоропреновых каучуков аналогично влиянию и на другие эластомеры.

Механические свойства вулканизатов хлоропреновых каучуков определяются типом каучука. Кристаллизация ХПК обуславливает высокую прочность при растяжении ненаполненных вулканизатов на их основе.

Резины на основе комбинации хлоропренового и бутадиеннитрильного каучука БНКС-18 обычно работоспособны в интервале температур от  $-50$  до  $100$  °С. Серийные резины НО-68, ИРП-1232, 7-4770 имеют  $T_n = -$

45°C. Для менее морозостойких серийных резин на основе ХПК и его смесей с СКН: 3465, 3465-Н-4 (3465-Н-4НТА), С-562<sup>[SEP]</sup>(С-562НТА), 3508-Н-4 (3508-Н-4 НТА), 3109-Н, 2542  $T_n = -30 \div -40$  °С.

**Этиленпропиленовые каучуки.** Этиленпропиленовые каучуки (ЭПК) представляют собой сополимеры этилена и пропилена, а также тройные сополимеры, содержащие помимо этих двух мономеров небольшие добавки несопряженного диена (дициклопентадиена, гексадиена-1,4, этилиденнорборнена), который обеспечивает возможность проведения серной вулканизации. Мольная концентрация звеньев пропилена в макромолекуле каучуков составляет от 20 до 60%, значения  $T_c$  минимальны при соотношении основных мономеров, близком к 1:1. При содержании пропилена меньше 20 % сополимеры кристаллизуются даже при комнатной температуре. При большем его содержании (до 48%) происходит микрокристаллизация, скорость и степень которой тем меньше, чем выше содержание пропилена. Так, при содержании пропилена в сополимере от 48 до 41 % степень кристалличности каучука изменяется от 1 до 4%, а при снижении содержания пропиленовых звеньев до 17 % повышается до 12%. Температура максимальной скорости микрокристаллизации  $T_1$  ЭПК снижается при увеличении содержания пропиленовых звеньев.

Таким образом, кроме стеклования морозостойкость каучуков определяется микрокристаллизацией, в которой участвуют наиболее длинные микроблоки, состоящие из метиленовых звеньев. Поэтому при определении морозостойкости резин на основе каучуков СКЭП и СКЭПТ необходимо тщательно выбирать время термостатирования образцов. Для получения морозостойких резин предпочтительнее выбирать каучуки с высоким содержанием пропиленовых звеньев и относительно невысокой молекулярной массой.

Пластификаторами резин на основе ЭПК, главным образом, служат

насыщенные соединения, например парафиновые масла, которые выполняют роль технологических мягчителей. Минеральные масла благодаря их высокой совместимости с данными каучуками также эффективны в резиновых смесях на основе СКЭП и СКЭПТ. В смесях на основе тройных ЭПК применяют вулканизирующиеся пластификаторы – низкомолекулярные полибутадиены с высоким содержанием винильных звеньев и без функциональных концевых групп.

Двойные сополимеры, не содержащие двойных связей, вулканизуются при помощи органических пероксидов, для вулканизации СКЭПТ используют серные вулканизирующие системы. Одна из наиболее распространенных систем содержит 2 масс. ч. серы, 1-2 масс. ч. тетраметилтиурамдисульфида и 0,5-1,0 масс. ч. меркаптобензтиазола.

Морозостойкие РТИ на основе ЭПК, работоспособные в интервале температур от  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , получают из серийных резин марок ИРП-1375 (ИРП-1375 НТА), ИРП-1376 (ИРП-1376 НТА), ИРП-1377, 51-1481, 51-1524, 51-5015, ПС-04, 57-7018, 9123, 6235, 2682, 18-429.

**Силоксановые каучуки** представляют собой высокомолекулярные соединения, которые получают поликонденсацией силандиолов. Важнейшим преимуществом резин на основе силоксановых каучуков является возможность длительной эксплуатации в очень широком интервале температур: от  $(-50 \div -55)\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $(250 \div 270)\text{ }^{\circ}\text{C}$  (кратковременно до  $300-330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а морозостойких композиций от  $-80$  до  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Макромолекулы полиорганосилоксанов имеют форму спиралей с наружной ориентацией органических групп. Такая форма обусловлена большой свободой вращения вокруг связей Si—O и Si—C и лабильностью углов Si-O-Si, что обеспечивает высокую сегментальную подвижность, следствием чего являются низкие значения  $T_c$ . Так, для полидиметилсилоксана  $T_c = -126\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Введение фенильных заместителей приводит к повышению  $T_c$ , а сополимеры, содержащие этильные заместители, имеют более

низкие  $T_c$ , так у гомополимера, содержащего 100 % этильных заместителей,

$T_c = -141$  °С.

В то же время, большая гибкость цепей и регулярность строения силоксанов приводят к высокой способности к кристаллизации при низких температурах. Максимальная скорость кристаллизации полидиметилсилоксана (СКТ) наблюдается при  $-78$  °С, а степень кристалличности полимера при этой температуре составляет 59 %. Замена части метильных заместителей на звенья другой природы позволяет регулировать скорость кристаллизации получаемых каучуков. При выборе соответствующей сополимерной добавки важно не только подавить способность к кристаллизации, но и сохранить низкое значение  $T_c$ . Для этого необходимо вводить звенья с низкой энергией когезии и, следовательно, не уменьшающие гибкость основной цепи. Наиболее полно этим требованиям удовлетворяют диэтилсилоксановые звенья.

Морозостойкость резин на основе силоксановых каучуков практически полностью определяется процессами стеклования и кристаллизации каучука. Средства рецептурного управления морозостойкостью резин для силоксановых каучуков практически отсутствуют. Высокая скорость кристаллизации вулканизатов полисилоксанов приводит к тому, что даже кратковременная их морозостойкость определяется не стеклованием, а кристаллизацией.

Наиболее морозостойки (сохраняют эластичность до  $-80 \div -90$  °С) резины на основе СКТЭ-30, а также СКТФВ-2101 и СКТФВ-2103, содержащие 8-10 % (мол.) дифенилсилоксановых звеньев. Резко снижается скорость кристаллизации в случае статистически распределенных модифицирующих звеньев в полидиметилсилоксанах с 8-10 % (мол.) фенилсилоксановых звеньев. Резины на основе таких каучуков не кристаллизуются даже после выдержки при  $-78$  °С в течение 720 ч. Менее морозостойки резины

на основе обычного каучука СКТФВ-803, кристаллизующегося с высокой скоростью вблизи  $T_1$ . Вследствие высокой скорости кристаллизации значения  $T_n$  для резин на основе каучуков СКТ, СКТВ, СКТВ-1 существенно выше  $T_1$ .

Характерной особенностью этих каучуков является повышение способности к кристаллизации при увеличении густоты пространственной сетки до определенного предела, зависящего от типа и содержания наполнителя и антиструктурирующей добавки. Стандартные вулканизаты полисилоксанов также кристаллизуются быстрее, чем исходные каучуки. Дальнейшее увеличение густоты сетки приводит к замедлению кристаллизации. Но ограниченные возможности выбора вулканизирующей группы (различные виды органических пероксидов) обуславливают малую эффективность вулканизации для замедления кристаллизации.

Введение наполнителей (различные марки аэросила) ускоряет кристаллизацию на начальных стадиях, причем эффективность их действия выше для вулканизатов, чем для сырых смесей. Введение в резиновые смеси оксида цинка и других добавок приводит к незначительному ускорению кристаллизации сырых смесей в результате роста скорости зародышеобразования и практически не вызывает изменения скорости кристаллизации в вулканизатах.

Для изготовления резиновых деталей, которые должны эксплуатироваться до температуры  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , используют резины следующих марок: ИРП-1265, ИРП-1266, ИРП-1267, ИРП-1338, ИРП-1354, ИРП-1401. При необходимости продолжительной эксплуатации деталей следует проверять их длительную морозостойкость.

**Фторсилоксановые каучуки.** Одним из представителей фторсилоксановых каучуков является полиметил(3,3,3-трифторпропилсилоксан). Он обладает термостойкостью, близкой к термостойкости силоксановых каучуков, и маслостойкостью, близкой к маслостойкости нитрильных каучу-

ков. Поэтому, несмотря на высокую стоимость, он используется при необходимости сочетания маслостойкости с очень высокой морозостойкостью (в основном при изготовлении уникальных изделий).

Особый интерес с точки зрения морозостойкости представляют резины на основе СКТФТ-50. При  $T_n = -90$  °С они не кристаллизуются и не требуют введения пластификаторов, улучшающих морозостойкость, т.е. не теряют морозостойкости при длительной эксплуатации.

Менее морозостойки резины из СКТФТ-100. Их рекомендуется эксплуатировать до  $T_n = -50$  °С, так как их  $T_c$  близка к  $T_1$  и закономерности поведения при низких температурах аналогичны закономерностям поведения при микрокристаллизации.

Все свойства резин на основе фторсилоксановых каучуков находятся в прямой зависимости от содержания в них трифторпропильных звеньев, связанных с атомом кремния. Однако увеличение содержания трифторпропильных звеньев, обеспечивающее работоспособность резин в жидких углеводородных средах, значительно снижает морозостойкость резин. Их  $T_c$  линейно возрастает с увеличением содержания этих звеньев. Изменяется и морозостойкость в переходной области. Так, значения  $K_v$  при  $-55$  °С резин из каучуков, содержащих 0, 25, 50, 75 и 100 % (мол;) трифторпропильных звеньев, составляют 0,85; 0,55; 0,46 и 0,20 соответственно, а  $K_v$  резин из СКТФТ-50 и СКТФТ-100 при  $-50$  °С составляет 0,6 и 0,2. Несмотря на это резины на основе фторсилоксановых каучуков являются наиболее морозостойкими материалами для эксплуатации в топливах и других углеводородных средах.

На основе фторсилоксановых каучуков производятся серийные резины марок 51-1434 ( $T_n = -50 \div -55$  °С) и 51-1570, 51-1479 ( $T_n = -70$  °С). Выпускаются также резины марок ФС: ФС-55-1 и ФС-55-2-для изделий, предназначенных для работы при  $T_n = -60$  °С; ФС-55 и ФС-55-3 – для изделий, предназначенных для работы при  $T_n = -55$  °С. Как и в случае ряда дру-

гих силиконовых каучуков, при необходимости продолжительной эксплуатации деталей из резин на основе СКТФТ-100 следует проверять их длительную морозостойкость.

#### **2.2.4 Области применения морозостойких резин**

Для подобного рода материалов не существует каких-либо специфических областей применения. Из них изготавливают все виды РТИ: шины, рукава, формовые и неформовые изделия, работающие в разных средах при различных скоростях и нагрузках. Однако помимо стандартного набора требований, предъявляемых к каждому виду изделий, добавляется требование повышенной морозостойкости. В зависимости от климатической зоны, в которой эксплуатируются изделия, необходимый уровень морозостойкости различен. В связи с этим понятие морозостойких резин, используемое, например, в странах Европы, где материалы, работоспособные при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , уже считаются морозостойкими, не совпадает с тем, которое применяется в нашей стране. Можно предположить, что с развитием шельфовой добычи нефти в северных морях, началом планомерного освоения Арктики и Антарктики, потребность в морозостойких материалах возрастет.

Морозостойкость резиновых изделий определяется, прежде всего, морозостойкостью резин, из которых они изготовлены. Однако существенную роль играют конструкция и условия эксплуатации. Так, при увеличении коэффициента формы изделий (отношение площадей нагруженной и свободной поверхностей недеформированного образца) уменьшаются изменения механических свойств, обусловленных протеканием процессов стеклования и кристаллизации (например, в таких изделиях как резинометаллические опоры мостов). Подобным образом решается проблема повышения герметичности длинномерных уплотнителей при их работе при от-

рицательных температурах. Путем выбора конструкции резинометаллических манжет, уплотняющих вращающиеся валы, можно повысить их морозостойкость. Выбор конструкции позволяет также получать изделия, работоспособные при сверхнизких температурах за счет использования различий в коэффициентах теплового расширения материалов, входящих в конструкцию.

Помимо выбора «морозостойких конструкций» создают условия, в которых от резины, по существу, не требуется сохранения эластических свойств при низких температурах (саморазогрев изделия при эксплуатации, поджатие уплотнителя, приводящее к возникновению дополнительной деформации в застеклованном материале, использование местного подогрева). Однако большое снижение предельной температуры эксплуатации при этом практически не достигается. Поэтому задача создания эластомерных материалов, обладающих высокими низкотемпературными характеристиками, по-прежнему, остается весьма актуальной.

## **2.3 Резины с электрическими и магнитными свойствами**

### **2.3.1 Электропроводящие и антистатические резины для РТИ общего назначения**

Электропроводящие резины (в технической литературе также встречается термин «электропроводные» резины) обладают низким модулем, большими обратимыми деформациями, низкой плотностью и широким диапазоном электропроводности – от умеренной до достаточно высокой. Они применяются в самых различных отраслях промышленности. Наряду с традиционно производимыми на предприятиях резиновой промышленности в антистатическом исполнении рукавами, транспортерными лентами,

техническими пластинами в последние годы разработаны и внедрены следующие электропроводящие изделия: эластичные элементы катодной защиты магистральных нефте- и газопроводов и подземных систем коммунального хозяйства, нагреватели, материалы, защищающие людей и оборудование от вредного воздействия электромагнитного излучения, изделия медицинского и спортивного назначения (датчики, электроды и др.).

Для создания электропроводящих резин в каучуки, являющиеся диэлектриками, вводят электропроводящие наполнители – техуглерод специальных марок, графит, порошки металлов. Наилучшим комплексом технологических, физико-механических и электрических характеристик обладают резины, содержащие в качестве электропроводящего наполнителя техуглерод специальных марок и его комбинации с графитом.

Формирующаяся при введении техуглерода в каучук углерод-эластомерная структура определяет уровень технологических, физико-механических характеристик композиционного материала и его электрические свойства. Поэтому рецептурно-технологические факторы, определяющие формирование углерод-эластомерной структуры в материале, оказывают существенное влияние на основные характеристики электропроводящих резин – электропроводность, удельное и контактное электрическое сопротивление.

К основным *рецептурным факторам*, влияющим на уровень электрических характеристик резин, относятся тип и содержание электропроводящего наполнителя, тип каучука, природа и содержание пластификатора; природа и содержание поверхностно-активных веществ (ПАВ) в резине. Наиболее существенное влияние на электрические характеристики резин оказывают первые два фактора.

*Тип и содержание электропроводящего наполнителя.* Ассортимент марок техуглерода, применяемых в резиновой промышленности, достаточно широк. Однако не любой техуглерод пригоден для получения электро-

проводящих резин. Основными характеристиками, определяющими возможность использования техуглерода той или иной марки, являются дисперсность, удельная адсорбционная поверхность и структурность, а также шероховатость поверхности частиц и ее пористость. Чем выше эти характеристики техуглерода, тем больше он подходит для создания электропроводящих резин. Наиболее пригодными являются специальные марки техуглерода, выпускаемые в России печным способом – П367-Э, П267-Э, УМ66, УМ76, УМ86, а также ацетиленовый техуглерод марки А337. За рубежом выпускаются специальные марки электропроводящего техуглерода: ХЕ-72 (Phillips Petroleum), Vulcan ХС-72 (Cabot Corp.), Corax LG, Corax L29, Printex ХЕ-2 (Degussa), Ketjen Black Е (Ketjen). К наполнителям, хотя и значительно уступающим по уровню достигаемых характеристик электропроводящих резин, могут быть отнесены и марки П234 и П324. Основные характеристики техуглерода для электропроводящих резин приведены в таблице 2.34.

Таблица 2.34

Физико-химические свойства техуглерода различных марок  
для электропроводящих резин

Показатель	Марка техуглерода				
	УМ66	УМ76	УМ85	П367-3	П234
Удельная внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	155	170	200	110	96
Иодное число, мм/г	230	320	425	158	113
Адсорбция ДБФ, см <sup>3</sup> /100 г	95	105	115	153	103
рН водной суспензии	6,5	5,5	5,0	7,5	7,8
Насыпная плотность гранулированного техуглерода, кг/м <sup>3</sup>	330	330	330	315	338
Зольность, %	0,45	0,38	0,30	0,16	0,20
Остаток, % масс., после просева через сито сеткой: 00045 05	0,05 0,0006	0,04 0,0003	0,05 0,0004	0,07 0,0008	0,08 0,0008
Потери при 105 °С, % масс.	0,5	0,5	0,5	0,23	0,3

Как видно из таблицы 2.34, специальная технология получения ТУ обеспечивает наполнителю высокие дисперсность, удельную адсорбционную поверхность, структурность. Поверхность частиц электропроводящего техуглерода не содержит органических соединений, что уменьшает взаимодействие наполнителя с каучуком и, следовательно, положительно влияет на электропроводность резин (таблица 2.35).

Таблица 2.35

Влияние типа электропроводящего наполнителя на удельное электрическое сопротивление резин на основе различных каучуков

Марка техуглерода	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м, резин на основе каучука марки				Марка техуглерода	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м, резин на основе каучука марки			
	СКН-18СМ	СКН-40КНТ	СКМС-30 АРКМ-15	СКЭПТ ЭНБ		СКН-18СМ	СКН-40КНТ	СКМС-30 АРКМ-15	СКЭПТ ЭНБ
20 масс. ч. техуглерода					40 масс. ч. техуглерода				
ПЗ67-Э	>10 <sup>4</sup>	16·10 <sup>2</sup>	>10 <sup>4</sup>	>10 <sup>4</sup>	ПЗ67-Э	3,0	0,3	0,5	0,4
УМ66	>10 <sup>4</sup>	2,7	3,6	>10 <sup>4</sup>	УМ66	0,7	0,2	0,5	0,3
УМ76	>10 <sup>4</sup>	2,4	2,4	>10 <sup>4</sup>	УМ76	0,6	0,2	0,3	0,25
УМ85	>10 <sup>4</sup>	2,1	2,1	2,7·10 <sup>2</sup>	УМ85	0,5	0,15	0,2	0,2
30 масс. ч. техуглерода					60 масс. ч. техуглерода				
ПЗ67-Э	1,1·10 <sup>2</sup>	1,0	1,4	1,8	ПЗ67-Э	0,2	0,09	0,15	0,09
УМ66	3,0	0,5	0,9	1,6	УМ66	0,15	0,1	0,15	0,08
УМ76	3,0	0,4	0,6	1,6	УМ76	0,1	0,09	0,15	0,08
УМ85	0,9	0,3	0,4	1,2	УМ85	0,09	0,06	0,07	0,07

Как видно из данных таблиц 2.34 и 2.35, марки электропроводящего техуглерода серии УМ и серии ПЗ67-Э существенно отличаются друг от друга. Техуглерод ПЗ67-Э обладает достаточно высокой удельной адсорбционной поверхностью (больше, чем у П234) и очень высокой структурностью (в 1,5 раза больше, чем у П234), его рН водной суспензии нейтральный. Сочетание этих показателей позволяет получать электропроводящие резины при содержании ПЗ67-Э в резиновой смеси 30 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Техуглерод серии УМ обладает средней структурностью (сравнимой со структурностью П234), но его удельная адсорбционная поверхность

существенно больше (для УМ85 в 2 раза больше, чем у П234). Среда водной суспензии техуглерода серии УМ – кислая, причем с возрастанием удельной адсорбционной поверхности кислотность повышается. Комбинация очень высокой адсорбционной поверхности и средней структурности позволяет, получать электропроводящие резины при содержании 20 масс. ч. техуглерода серии УМ на 100 масс. ч. каучука.

Таблица 2.36

Удельное объемное электрическое сопротивление резин (Ом·м) в зависимости от содержания техуглерода

Марка каучука	Содержание техуглерода ПЗ67-Э, масс. ч.					
	20	30	40	50	60	70
СКИ-3	5,9	3,2	1,1	0,5	0,3	0,25
СКН-26	$1,6 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^2$	15,2	12,1	4,1	3,2
СКМС-30РП	$1,1 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^2$	12,3	8,6	4,2	1,8

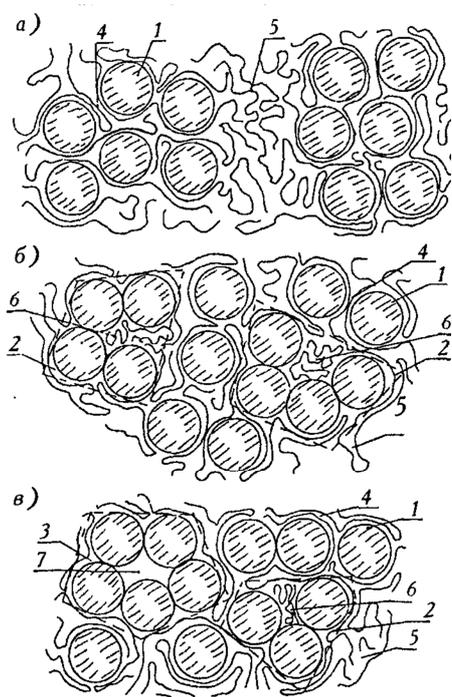


Рисунок 1 – Типы углерод-эластомерной структуры: а – дискретная; б – разветвленная пространственная; в – пространственная с избыточным содержанием техуглерода; 1 – агрегат; 2 – «вторичный» агломерат; 3 – «первичный» агломерат техуглерода; 4 – ориентированные переходные слои эластомера; 5 – эластомерная матрица; 6 – окклюдируемый эластмер; 7 – воздушные включения

Высокая удельная адсорбционная поверхность и кислая реакция водной среды требуют корректировки состава вулканизирующей группы при использовании техуглерода серии УМ. При одинаковом наполнении резины, содержащие техуглерод серии УМ, превосходят по электропроводности резины, содержащие техуглерод ПЗ67-Э. При увеличении содержания электропроводящего техуглерода в эластомерной матрице происходит изменение ее электрических характеристик.

Для обеспечения электропроводности в резине должна быть сформирована определенная углерод-эластомерная структура. При небольшом содержании техуглерода в эластомере образуется дискретная углерод-эластомерная структура (рис. 1, а), в которой частицы техуглерода изолированы друг от друга достаточно толстыми прослойками каучука. Протекание электрического тока через эластомер обусловлено ионной проводимостью, связанной с присутствием в каучуке ионогенных примесей, и определяется электропроводностью диэлектрической среды, т.е. каучука.

Дальнейшее увеличение содержания техуглерода приводит к уменьшению толщины изолирующих прослоек каучука между частицами техуглерода и непосредственному контакту между ними. В этом случае в эластомере формируется развитая пространственная углерод-эластомерная структура, по которой осуществляется перенос зарядов, т.е. протекает электрический ток (рис. 1, б). Момент формирования развитой углерод-эластомерной структуры сопровождается резким (на несколько порядков) снижением удельного электрического сопротивления резин. Содержание электропроводящего техуглерода, которое соответствует этой структуре, в основном зависит от типа техуглерода и каучука, и составляет 20-40 масс. ч.

При более высоком содержании техуглерода образуется развитая пространственная углерод-эластомерная структура с избыточным содер-

жанием техуглерода (рис. 1, в). При такой структуре дальнейшего существенного снижения удельного электрического сопротивления в резинах не происходит.

Углерод-эластомерные структуры на рис. 1, б и в имеют много общего, о чем свидетельствуют близкие значения показателя удельного электрического сопротивления резин. Различие же этих структур заключается в соотношении количества отдельных агрегатов, «первичных» и «вторичных» агломератов техуглерода, принимающих участие в формировании пространственной структуры. Эти различия приводят, однако, к тому, что именно структура на рис. 1, в может обеспечивать резинам устойчивость к воздействию статических и динамических деформаций и максимально возможную однородность электрических свойств.

*Тип каучука.* Уровень электрических характеристик резин определяется не только количеством введенного электропроводящего наполнителя, но и типом каучука. Обычно большей электропроводностью обладают резины на основе каучуков, которые имеют низкое сродство к техуглероду. Это можно связать с количеством адсорбированного на поверхности частиц техуглерода каучука и упорядоченностью его структуры.

В таблице 2.36 приведены значения удельного объемного электрического сопротивления резин на основе различных каучуков, наполненных техуглеродом П367-Э. Как видно из этих данных, тип каучука, особенно при небольшом содержании техуглерода (20 масс. ч.), существенно влияет на формирование углерод-эластомерной структуры. Резины на основе различных каучуков, содержащие 20 масс. ч. техуглерода П367-Э, различаются по уровню удельного электрического сопротивления на пять-шесть порядков.

Определенный интерес представляют электропроводящие резины на основе комбинаций полярных и неполярных каучуков, например, СКИ-3 и БНК, БМСК и БНК и др. Различная природа каучуков и, следовательно,

характер их взаимодействия с техуглеродом приводят к перераспределению наполнителя между фазами каучуков. В таких системах электрические характеристики в зависимости от соотношения каучуков изменяются не аддитивно, а по кривым с минимумом. Композиции на основе комбинаций полярного и неполярного каучука, позволяют получать резины с электрическими характеристиками, превосходящими при том же наполнении резины на основе индивидуальных каучуков.

На характеристики электропроводящих резин при эксплуатации большое влияние оказывают **внешние факторы** (деформации, температура, свет и др.)

Для электропроводящих резин, работающих при воздействии различных деформаций, не рекомендуется использовать композиции с небольшим содержанием электропроводящего техуглерода, хотя в статических условиях такая резина вполне обеспечивает необходимый уровень электрических свойств. Наибольшей стабильностью электрических характеристик при воздействии различных деформаций обладают резины, содержащие либо избыток электропроводящего техуглерода, либо смесь электропроводящего техуглерода с графитом. Крупные частицы графита благоприятно влияют на стабильность электрических характеристик резин при деформации.

Резина может деформироваться и без непосредственного приложения внешней силы, например при набухании. При этом увеличиваются ее линейные размеры сразу во всех направлениях за счет проникновения внутрь растворителя. Естественно, такое воздействие существенно влияет на углерод-эластомерную структуру и, следовательно, на электрические характеристики резины. Изменение электрических характеристик резины при набухании следует учитывать при разработке рецептур резин для антистатических рукавов, так как даже небольшое (до 5%) увеличение степени набухания резины может привести к потере резиной необходимых элек-

трических характеристик. Особенно сильно проявляется изменение удельного электрического сопротивления резин в следующих случаях:

- с формирующейся углерод-эластомерной структурой, в которой увеличение удельного электрического сопротивления при набухании может составлять 4-5 порядков;
- на основе бутадиеннитрильных каучуков без корректировки состава наполнителя при замене сульфонатных каучуков на парафинатные;
- в среде высокооктановых бензинов, содержащих полярные добавки, которые существенно повышают степень набухания.

Во всех этих случаях необходима корректировка содержания электропроводящего наполнителя в сторону его увеличения или использование других рецептурных и технологических приемов, повышающих электропроводность резин.

Дополнительное воздействие на формирование углерод-эластомерной структуры возможно и после завершения процесса вулканизации. Так, термостатирование электропроводящей резины при температуре ниже температуры вулканизации позволяет значительно снизить ее удельное объемное и контактное электрическое сопротивления.

*Температура термостатирования* также существенно влияет на удельное объемное электрическое сопротивление резин. Так, при температуре термостатирования 40 °С этот показатель снижается на 50 %, а при 120 °С – на 80 %. Время термостатирования практически не влияет на удельное электрическое сопротивление; минимальное время прогрева в термостате составляет 30 мин. После термостатирования удельное электрическое сопротивление резины остается неизменным, если ее не подвергать повторному термостатированию при более высокой температуре. Стабильность электрических свойств термостатированных резин значительно выше, чем у резин, которые не подвергались термостатированию.

Термообработка резин выше температуры вулканизации снижает

удельное электрическое сопротивление на несколько порядков, что особенно присуще материалам с невысоким наполнением и содержащим углерод с малой удельной поверхностью, который в обычных условиях не обеспечивает резинам электропроводящих свойств.

Для оценки электрических характеристик электропроводящих резин обычно определяют значения их удельного объемного электрического сопротивления ( $\rho_v$ ), поверхностного электрического сопротивления ( $\rho_s$ ) и контактного электрического сопротивления ( $R_k$ ). При измерении электрических характеристик резин необходимо учитывать контактное сопротивление, возникающее на границе раздела резина – металлический электрод, которое может на несколько порядков превышать электрическое сопротивление самой резины. Оно зависит от миграции на поверхность находящихся в резине низкомолекулярных веществ (защитных восков, пластификаторов, противостарителей, вулканизирующих агентов, ПАВ). Тип металла, используемого для изготовления электродов, подаваемое при измерении напряжение, давление прижатая электродов, степень чистоты поверхности резины оказывают существенное влияние на определяемые значения  $\rho_v$ ,  $\rho_s$ ,  $R_k$ .

При определении электрических характеристик электроизоляционной резины обычно измеряют как поверхностное, так и удельное объемное электросопротивления. Измерение электрических характеристик электроизолирующих полимерных материалов проводится в соответствии с ГОСТ 6433-71.

У электропроводящих полимерных материалов поверхностное сопротивление вследствие загрязнения поверхности существенно больше, чем электрическое сопротивление резины, поэтому измерение поверхностного электрического сопротивления не представляет интереса. Для измерения электрических характеристик резин с уровнем  $\rho_v = 10^8$  Ом·м используют ГОСТ 6433-71. Для резин с  $\rho_v < 10^4$  Ом·м используют потен-

циометрический метод измерения электрических характеристик по стандарту ИСО 1853-75 и ГОСТ 20214-74.

Контактное сопротивление электропроводящих резин можно определять по стандарту ИСО 1853-75, используя при этом несколько потенциальных электродов. Электропроводящие резины обычно имеют значительный разброс электрических характеристик вследствие гетерогенности их структуры, в связи с чем методы их определения не требуют высокой точности. Для большинства электропроводящих резин достаточно проводить измерения с точностью  $\pm 10\%$ , а для материалов с  $\rho_v > 10^4$  Ом·м с точностью в 3-5 раз меньшей.

Измерение электрических показателей готовых изделий из электропроводящих резин, электрическое сопротивление которых не превышает 3-108 Ом, проводят по ИСО 2878-78. Электрическое сопротивление обычно измеряется между двумя точками на изделии, положение которых зависит от конструкции изделия и условий его эксплуатации, в частности от пути стекания зарядов статического электричества. Электрическое сопротивление готовых изделий из электропроводящих резин может существенно изменяться в зависимости от деформации, температуры и времени, прошедшего после окончания деформации.

### **2.3.2 Магнитные резины**

Магнитные резины используются при создании современной техники, в которой требуются принципиально новые эластомерные материалы с заданным уровнем магнитных свойств.

Анализ магнитных характеристик чистых каучуков показывает, что они находятся в состоянии диамагнитного и парамагнитного упорядочения, т.е. являются весьма слабомагнитными веществами. Поэтому получение магнитных эластомеров с высокими магнитными характеристиками на

основе ненаполненных резин невозможно. Для создания таких эластомерных магнитных материалов применяются композиции, состоящие из каучуков и магнитных наполнителей. Эти композиционные материалы удачно сочетают физико-механические и диэлектрические свойства, присущие каучукам, с высокими магнитными характеристиками специальных наполнителей. Кроме того, магнитные резины сохраняют эластичность при большом содержании наполнителя в определенном интервале температур и деформаций, имеют относительно высокие механическую прочность, гибкость, химическую стойкость.

На основе магнитных резин созданы источники магнитного поля для стереоакустических систем, малогабаритных двигателей, изготавливаются магнитные конвейерные ленты, эталоны магнитной восприимчивости для измерительной техники. Магнитные резины широко применяются в качестве магнитных элементов вместо керамических магнитов в телевизорах, для различных электронных схем, а также в дефектоскопии, системах связи и медицине, т.е. везде, где эластичный магнит должен повторять неровности и кривизну контактирующих с ним поверхностей.

Главным преимуществом изделий из магнитных эластомеров является отсутствие хрупкости, достаточно высокие прочностные характеристики, легкая механическая обрабатываемость, обеспечивающая равномерную конфигурацию магнитного поля и однородный поток рассеяния, хорошая формуемость в детали сложной конфигурации со сферическими или искривленными поверхностями, с отверстиями и приливами.

В качестве полимерной основы при создании магнитных эластомеров могут применяться практически все высокомолекулярные каучуки, жидкие каучуки, термопластичные эластомеры и их смеси. В качестве наполнителей, придающих каучукам определенные магнитные и электрические свойства, используют ферритовые порошки различной структуры, порошки из аморфных магнитных материалов и сплавов, редкоземельные

материалы (например, самарий, кобальт), порошки металлов и их оксиды.

Связь между напряженностью приложенного электромагнитного поля и магнитной индукцией в образце магнитного материала описывается петлей гистерезиса, которая характеризуется максимальной индукцией ( $B_{\text{макс}}$ ), остаточной индукцией ( $B_{\text{ост}}$ ) и коэрцитивной силой ( $H_c$ ). Если магнитный материал намагнитить до насыщения, а затем снять намагничивающее поле, то он будет иметь остаточную индукцию. По форме петли гистерезиса можно судить об особенностях свойств различных магнитных материалов.

Магнитные резины по форме петли гистерезиса разделяют на магнитотвердые и магнитомягкие. Магнитотвердые резины, предназначенные для изготовления эластичных постоянных магнитов, должны иметь высокие значения коэрцитивной силы и остаточной магнитной индукции, т.е. иметь широкую петлю гистерезиса. Магнитомягкие резины, предназначенные для эластичных магнитопроводов и экранов, должны обладать малой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью, т.е. иметь узкую петлю гистерезиса.

При малом содержании магнитомягких ферритовых наполнителей все магнитные резины имеют низкую магнитную проницаемость. Это связано с тем, что наличие каучука в магнитном материале создает немагнитные прослойки между магнитными частицами и вызывает значительное внутреннее размагничивание. С увеличением содержания магнитомягкого ферритового наполнителя магнитная проницаемость материала возрастает, при этом статическая магнитная проницаемость и коэрцитивная сила практически не зависят от типа каучука и определяются только количеством введенного наполнителя. Для получения наибольшей магнитной проницаемости у магнитомягких материалов в каучук вводят максимально возможное количество магнитомягких наполнителей. Такой же подход справедлив и для магнитотвердых резин, только в них с увеличением содержа-

ния наполнителя увеличиваются и остаточная магнитная индукция и коэрцитивная сила.

Размер частиц ферритового наполнителя существенно влияет на магнитные характеристики и магнитотвердых, и магнитомягких резин. С уменьшением размера частиц магнитомягкого ферритового наполнителя существенно снижается магнитная проницаемость. При размере частиц наполнителя около 10 мкм и степени наполнения 64% (об.) она незначительно выше, чем у парамагнитных веществ. Для получения достаточно высоких значений магнитной проницаемости у магнитных резин следует использовать грубодисперсные магнитомягкие наполнители с размером частиц 50-250 мкм. Основные магнитные характеристики магнитотвердых резин при изменении размеров частиц магнитотвердого ферритового наполнителя от 50 до 3 мкм изменяются незначительно. Дальнейшее уменьшение размеров частиц магнитотвердого ферритового наполнителя вызывает существенное ухудшение магнитных характеристик материала.

Таблица 2.37

Магнитные характеристики магнитотвердых резин на основе СКИ-3

Показатель	Содержание феррита бария, % (об.)				
	25	30	45	60	65
Вост·10 <sup>-2</sup> , Т	4	5,5	9	12	16
H <sub>c</sub> , кА/м	30	45	60	75	90
(BH) <sub>макс</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	0,5	1,0	1,5	2,5	4,5

Использование больших количеств (60% об. и более) грубодисперсных ферритовых наполнителей для создания магнитотвердых и магнитомягких резин позволяет получать их с условной прочностью при растяжении от 2 до 5 МПа и относительным удлинением при разрыве 25-50 %. Магнитные свойства магнитотвердых резин на основе каучука СКИ-3 с различным содержанием феррита бария приведены в таблице 2.37. Наряду с общепринятой в резиновой промышленности схемой изготовления резиновых смесей и изделий, предусматривающей их вулканизацию в пресс-формах под давлением, при изготовлении магнитных материалов можно

одновременно совмещать процесс вулканизации с ориентацией частиц магнитного наполнителя в сильном магнитном поле. Такой процесс позволяет получать магнитные резины с существенно более высокими магнитными характеристиками. Особенно наглядно это проявляется при использовании в качестве наполнителя сплавов редкоземельных металлов (РЗМ) (таблица 2.38).

Таблица 2.38

Магнитные свойства магнитотвердых резин, наполненных сплавами РЗМ

Содержание РЗМ, % масс.	$B_{ост}$ , Т	$jH_c$ , кА/м	$BH_c$ , кА/м	$(BH)_{max}$ , кДж/м <sup>3</sup>
Вулканизация без магнитного поля				
47	0,0375	380	65	0,58
68	0,08	350	110	2,2
82	0,19	270	170	8,1
Вулканизация в магнитном поле				
47	0,0625	380	110	1,74
68	0,12	300з	180	5,4
82	0,28	290	290	20,2
Условные обозначения. $jH_c$ и $BH_c$ – коэрцитивные силы по намагниченности и по индукции соответственно.				

Наиболее широко в качестве магнитомягких наполнителей для создания магнитных резин используются ферриты: никельцинковый 600НН, марганеццинковый 6000НМ, медный И-7, кобальтовый, магниевый, феррит  $Zn_2Y$ , металлуглеродные наполнители СМ-1, СМ-5 и СМ-7. В качестве магнитотвердых наполнителей используются ферриты бария, стронция и сплавы редкоземельных металлов типа  $SmCo_5$ .

Для оценки эксплуатационных характеристик магнитомягких и магнитотвердых резин, наряду с показателями, широко используемыми для оценки физико-механических свойств резин (условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, модуль изгиба, твердость, эластичность и др.), применяются специальные магнитные характеристики материала. Для магнитных резин определяют: магнитную восприимчивость  $\acute{a}$ , относительную магнитную проницаемость  $m_0$ , коэрцитивную силу  $H_c$  (А/м), остаточную магнитную индукцию  $B_{ост}$  (Т); намагниченность  $J$

(А/м), магнитную энергию  $(BH)_{\text{макс}}$  (кДж/м<sup>3</sup>), комплексные диэлектрическую и магнитную проницаемости  $\epsilon^*$  и  $\mu^*$ , удельное объемное электрическое сопротивление  $\rho_v$  (Ом·м).

Характеристики магнитных резин  $H_c$ ,  $B_{\text{ост}}$ ,  $J$ ,  $(BH)_{\text{макс}}$  при постоянном токе измеряют баллистическим методом, а также с помощью гистерезисографа УИФИ-400/5 в магнитном поле с коэрцитивной силой не менее 20-105 А/м (25-103 Э). Для измерения магнитной восприимчивости магнитных эластомеров в слабых низкочастотных переменных полях используют параметрические методы, основанные на изменении приращения одного из показателей электромагнитной цепи (индуктивности, взаимоиנדуктивности или магнитного сопротивления) при внесении в нее магнитного эластомера. Такие измерения проводятся с помощью измерителей магнитной восприимчивости типа ИМВ-2, ИМВ-3, ИМВС-1, ИЭМС-3 и установки У-5010. Прибор ИЭМС-3 позволяет определять электрические и магнитные характеристики магнитных резин в диапазоне частот от 20 Гц до 10 кГц. Методы измерения электромагнитных показателей магнитных резин на сверхвысоких частотах можно разделить на три группы: методы измерения в закрытых измерительных трактах, методы измерения в свободном пространстве, резонансные методы. Основные измерения электромагнитных показателей магнитных резин проводят в коаксиальных и волноводных трактах в диапазоне частот от 30 МГц до 10 ГГц (коаксиальные линии) и от 1,5 до 17 ГГц (волноводные линии).

Особый класс материалов, обладающих магнитными и электрическими свойствами, присущими полупроводниковым магнитным материалам – керамическим ферритам или магнитным сплавам аморфной структуры в сочетании с эластичностью, гибкостью, малой плотностью, ударной и механической прочностью – представляют собой эластомерные композиционные ферромагнитные материалы. Применение таких материалов и изделий в технике, особенно в условиях воздействия высокочастотных элек-

ромагнитных полей, связано в основном с особенностями изменения их комплексной проницаемости (магнитными спектрами) в широком диапазоне частот. В России создана технология получения вулканизованных многослойных эластичных радиопоглощающих покрытий, организован их промышленный выпуск и внедрение.

Основной недостаток таких покрытий – большая масса (10-12 кг/м<sup>3</sup>), толщина (4-6 мм), большая трудоемкость изготовления и сложность создания экологически чистого производства. Дальнейший прогресс в улучшении характеристик полимерных радиопоглощающих и экранирующих покрытий ограничивается тем, что вводимые в резиновую смесь частицы ферромагнитного наполнителя должны иметь размер порядка 50-100 мкм, так как по мере дальнейшего уменьшения их размера магнитная проницаемость частиц уменьшается и при размерах порядка 1 мкм они не обладают требуемой магнитной проницаемостью и магнитными потерями. Кроме того, для обеспечения радиопоглощающих свойств в полимерную основу необходимо вводить от 20 до 70%(об.) ферромагнитного наполнителя, что в несколько раз повышает массу получаемого покрытия и резко сокращает возможность его использования.

Потребность в современных условиях в новейших, эффективных по электромагнитным и экранирующим параметрам, а также в легких материалах и покрытиях привели к созданию наноматериалов с новым комплексом электрических и магнитных свойств, которые позволили применить их в области сверхвысоких частот. При этом в будущем станет возможным их применение в магнитных наноструктурах и наноструктурных пленках из различных элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, открывающие неограниченные возможности по созданию новых материалов и легких покрытий, эффективно взаимодействующих с электромагнитными излучениями различных частот. Это особенно важно при массовом применении компьютерной техники, так как рабочие частоты микропроцессов уже

составляют от 4 до 10 ГГц, а это сверхвысокие рабочие частоты радиолокаторов, сотовых телефонов и другой высокочастотной техники.

В качестве наиболее перспективных материалов для получения тонких легких радиопоглощающих покрытий являются нанокластерные структуры с магнитными металлами, полученные по ионно-плазменной технологии магнетронного распыления. При этом радиопоглощающие свойства пленок обусловлены коллективным поглощением электромагнитного излучения ансамблями нанокластеров, сочетающих гранулированную структуру углерода с наночастицами других элементов, например кобальта.

Эластичные тонкопленочные нанокластерные магнитные материалы могут использоваться для:

- улучшения степени защиты информации;
- повышения безопасности работы узлов радиоэлектронной аппаратуры за счет снижения уровня отраженных вторичных волн внутри экранированного объема;
- резкого снижения (более чем в 4 раза) массогабаритных характеристик средств защиты от электромагнитного излучения путем отказа от металлических экранов;
- при решении задач электромагнитной экологической безопасности людей, живущих вблизи станций сотовой связи;
- защиты банковской тайны;
- защита всех радиоизлучающих в свободное пространство систем (систем радиоэлектронной борьбы, узлов связи, штабов стратегического, оперативного и тактического назначения);
- защиты комплексов информационного противодействия;
- засекречивания и защиты коммуникационных систем, функционирующих в частотном диапазоне работы радиолокационных станций;
- замены применяемых в настоящее время серийных радиопо-

глошающих полимерных покрытий при решении задач технологии Stealth (имеющих массу порядка 10-12 кг/м<sup>3</sup>) на эластичные радиопоглощающие покрытия массой 2-3 кг/м<sup>3</sup>, значительно меньшей трудоемкости при изготовлении и меньшей стоимостью;

- создания метаматериалов, работающих не за счет радиопоглощающих свойств, а путем отклонения электромагнитного излучения и огибания объекта.

## **2.4 Радиационно-стойкие резины**

Радиационно-стойкие резины работоспособны в условиях воздействия ионизирующих излучений в термоядерных реакторах, ускорителях электронов и ионов, в установках с радионуклидами, в условиях космического пространства.

Ионизирующие излучения: фотонное,  $\gamma$ -излучение, рентгеновское,  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучения, нейтронное и протонное излучения, смешанное  $\gamma$ -нейтронное корпускулярное реакторное излучение, космическое и другие характеризуются определенной энергией фотонов и частиц, различающихся, в свою очередь, кинетической энергией, массой и зарядами. Для исследования радиационного старения эластомеров и изыскания способов их радиационной защиты используют изотопные источники  $\gamma$ -излучения <sup>60</sup>Со и фотонного излучения (имитаторы Солнца с  $\lambda = 120$  нм).

### **2.4.1 Радиационная стойкость резин и методы ее оценки**

Под радиационной стойкостью понимают способность материалов сохранять исходные физические, химические свойства, состав и структуру при действии излучения. Изменение свойств под действием ионизирующих излучений обусловлено протеканием в них основных радиационно-химических процессов:

- радиационного сшивания – образования поперечных межмолекулярных связей (углерод-углерод или другой природы);
- радиационной деструкции – разрыва валентных связей в главной цепи и боковых ответвлениях макромолекулы с образованием летучих низкомолекулярных продуктов радиолиза;
- изменения ненасыщенности, изомеризации и циклизации;
- радиационного окисления (при облучении на воздухе в растянутом состоянии);
- газовой выделения (для большинства каучуков основным газообразным продуктом является водород).

Степень химических изменений в облучаемом полимере зависит от суммарного количества полученной энергии излучения. **Количественным выражением радиационной стойкости** резин является интегральная доза радиационного излучения, при которой выбранный показатель (один или несколько) радиационного старения, ответственный за работоспособность изделия, достигает заданных предельных значений. Поглощенная доза излучения характеризует энергию, поглощенную единицей массы облучаемого материала и выражается в греях (Гр), мощность поглощенной дозы излучения выражается в Гр/с. Единицы измерения поглощенной дозы других систем:  $1 \text{ Гр} = 1 \text{ Дж/кг} = 10^2 \text{ рад}$ .

Радиационную стойкость резин оценивают по ГОСТ 9.701-79 «Резины. Метод испытаний на стойкость к радиационному старению», который устанавливает следующие характерные показатели: *для резин, облучаемых в недеформированном состоянии:*

- условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве, твёрдость и статический модуль сжатия;

*для резин, облучаемых в деформированном сжатом состоянии:*

- относительная остаточная деформация сжатия (ОДС), релаксация напряжения, твёрдость, статический модуль сжатия.

Относительную стойкость резин устанавливают по поглощённой дозе, при которой характерные показатели достигают следующих значений:

- условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве изменяются на 25, 50 и 75% от исходного значения,

- статистический модуль сжатия изменяется в 2, 5, 10 и 15 раз от исходного значения, в результате релаксации напряжения при сжатии в процессе облучения его значение достигает 0,2 от исходного;

- относительная остаточная деформация при сжатии составляет 80%.

В зависимости от выбора показателя старения для оценки радиационной стойкости предельно допустимые дозы для одной и той же резины могут существенно различаться. Поэтому радиационная стойкость резин, оцениваемая по изменению физико-механических показателей, является только относительной характеристикой, используемой для сравнения резин между собой и не может гарантировать уровень стойкости изготавливаемых из них различных резинотехнических изделий. Кроме того, предельно допустимая доза зависит от температуры, среды, деформации, т.е. условий, в которых работает резина.

Под действием ионизирующих излучений ухудшаются физико-механические свойства резин, т.е. происходит *радиационное старение* – самопроизвольное необратимое изменение технически ценных свойств (прочности, твердости, эластичности и др.). В зависимости от состава резин значительные радиационные изменения их свойств наблюдаются при дозах  $10^4$  Гр и выше.

#### **2.4.2 Радиационная стойкость резин на основе каучуков общего и специального назначения**

Природа каучука различным образом влияет на скорость процессов деструкции и структурирования (сшивания) при действии излучения. При

этом на радиационную стойкость резин влияет не только структура каучуков, относящихся к различным типам, но и их структура в пределах одного типа. Все каучуки за исключением полисульфидного, бутилкаучуков и фторсодержащего нитрозокаучука, преимущественно сшиваются. Эффективность радиационного сшивания снижается при наличии в структуре полимера групп, создающих стерические препятствия для проникновения излучения (например, ароматических групп в БСК), обусловленного процессами внутримолекулярного переноса энергии возбуждения и рассеяния ее фенольными кольцами. Радиационная деструкция преобладает над радиационным сшиванием в полимерах, в главной цепи которых имеются периодически чередующиеся углеродные атомы, не связанные с атомом водорода (например, бутилкаучук). Скорость деструкции на воздухе (по релаксации напряжения) значительно больше для вулканизатов на основе насыщенных каучуков (БК, ЭПК, СКФ-32), чем для вулканизатов на основе ненасыщенных каучуков (ПБ, НК, СКИ-3, БСК, БНК, Наирита). При радиационном старении резин на основе структурирующихся каучуков (БСК, БНК, СКД, Наирита, ФК и др.) происходит снижение относительного удлинения при разрыве, условной прочности при растяжении, увеличение модуля, твердости, накопления относительной остаточной деформации при сжатии; при больших дозах резины становятся хрупкими. В резинах на основе каучуков, в которых значительно выражены процессы деструкции (ПИ, НК, ЭПК, УК), при облучении с большой скоростью уменьшается контактное напряжение, условная прочность при растяжении, накапливается ОДС, в то же время равновесный модуль, твердость, относительное удлинение при разрыве изменяются меньше.

В первом приближении свойства резин на основе различных каучуков *практически не изменяются* при следующих поглощенных дозах: *механические (эластические) характеристики*

- БК, СКТФТ и ПСК –  $(2-5) \cdot 10^4$  Гр;

- СКТ –  $(5-10) \cdot 10^4$  Гр;
- акрилатного каучука и ФК –  $(10-40) \cdot 10^4$  Гр;
- ХПК, ЭПК, ЭПДК –  $(15-50) \cdot 10^4$  Гр;
- СКТФ, БСК, БНК –  $(20-100) \cdot 10^4$  Гр;
- ПИ –  $(50-130) \cdot 10^4$  Гр;
- УК –  $(50-300) \cdot 10^4$  Гр;

*ухудшаются эластические характеристики для резин на основе*

- БК, СКТФТ и ПСК –  $(5-10) \cdot 10^4$  Гр;
- СКТ –  $(10-30) \cdot 10^4$  Гр;
- АК и ФК –  $(40-100) \cdot 10^4$  Гр;
- ХПК, ЭПК и ЭПДК –  $(50-100) \cdot 10^4$  Гр;
- СКТФ, БСК и БНК –  $(100-200) \cdot 10^4$  Гр;
- ПИ –  $(130-500) \cdot 10^4$  Гр;
- УК –  $(300-1000) \cdot 10^4$  Гр.

По степени снижения радиационной стойкости при сжатии, оцениваемой по релаксации напряжения при  $\gamma$ -облучении, резины на основе различных каучуков, располагаются в ряд: БНК, ХПК, БСК, СКД, НК, ПИ, СКФ-32, ЭПК, БК.

**Резины на основе изопренового каучука** (натурального и СКИ-3) обладают высокой радиационной стойкостью в свободном и сжатом состоянии. Динамические характеристики резин из НК и СКИ-3 изменяются при облучении с меньшей скоростью, чем у других резин. Радиационная стойкость резин из полиизопрена снижается при действии механической нагрузки (растягивающие усилия), особенно в присутствии воздуха и озона. Структурирование резин из НК при радиационном старении принципиально отличается от этого процесса при тепловом старении, так как в последнем случае резины из НК и СКИ-3 деструктурируются, при этом их модуль снижается в процессе старения. Использование изопреновых резин при температуре более  $80^\circ\text{C}$  не рекомендуется.

**Резины на основе бутадиенстирольных каучуков (БСК)** обладают высокой радиационной стойкостью. При этом стойкость их повышается при увеличении содержания стирола в каучуке с 27-30 до 45-50 %: резко снижается скорость увеличения равновесного модуля и в меньшей степени снижается относительное удлинение при разрыве. При поглощенной дозе  $1 \cdot 10^6$  Гр относительное удлинение при разрыве снижается в резинах из СКМС-10 на 65%, из СКС-30 – на 55%, а СКМС-50 – на 50%. Наиболее радиационно-стойкими являются резины из СКМС-50. Повышенное содержание ароматических звеньев (стирола) в макромолекуле каучука оказывает защитное действие от радиационного разрушения. При содержании стирола 50% ингибирующее действие ароматических групп приближается к предельному. Введение ароматического масла ПН-6 в каучук СКМС-30АРКМ-15 в процессе полимеризации также повышает радиационную стойкость резин, а введение карбоксильных групп (СКС-30-1) снижает ее. Резины на основе БСК структурируются значительно больше, чем резины из НК и СКИ-3, что проявляется в большем снижении относительного удлинения при разрыве и повышении модуля с увеличением поглощенной дозы.

**Резины на основе бутадиеннитрильных каучуков (БНК)** подвержены интенсивному радиационному сшиванию, при этом резко уменьшается относительное удлинение при разрыве, увеличивается модуль, на начальной стадии облучения увеличиваются условная прочность вулканизатов при растяжении, однако затем резины теряют эластичность и прочность. Скорость структурирования возрастает с увеличением содержания акрилонитрила в каучуке: СКН-50 > СКН-40 > СКН-26 > □СКН-18.

Резины на основе БНК характеризуются радиационной стойкостью, различающейся в 5-10 раз в зависимости от состава. Они более стойки в инертных газах и маслах, чем на воздухе.

**Резины на основе хлоропеновых каучуков (ХПК)** по характеру

радиационного старения близки к резинам из БНК. При умеренных поглощенных дозах  $(2-5) \cdot 10^5$  Гр почти вдвое уменьшается относительное удлинение при разрыве и прочность при растяжении, быстро повышается ОДС резин.

**Резины на основе винилпиридиновых каучуков (ВП)** по радиационной стойкости близки к резинам из НК. При облучении повышается твердость и снижается относительное удлинение при разрыве. При дозе  $4,3 \cdot 10^4$  Гр условная прочность при растяжении снижается вдвое, при дозе  $(2,6-4,3) \cdot 10^6$  Гр твердость возрастает на 25%.

**Резины на основе бутилкаучука (БК)**, в том числе галогенированные, имеют очень низкую радиационную стойкость из-за интенсивной деструкции при малых поглощенных дозах  $10^4 - 10^5$  Гр. Применение защитных добавок в резинах малоэффективно.

**Резины на основе полисульфидных каучуков (ПСК)** имеют наименьшую радиационную стойкость. При низкой поглощенной дозе прочностные характеристики резко ухудшаются, а затем материал начинает течь вследствие быстрой деструкции.

**Резины на основе акрилатных каучуков (АК)** менее стойки, чем резины из ПИ, БСК, БНК.

**Резины на основе этиленпропиленовых каучуков (ЭПК)** обладают более высокой радиационной стойкостью по сравнению со стойкостью резин из других насыщенных каучуков. При облучении они имеют склонность к деструкции. С увеличением непредельности каучуков структурирование преобладает над деструкцией (ЭПДК). При этом снижается относительное удлинение при разрыве, повышается твердость, условная прочность при растяжении несколько увеличивается, а затем уменьшается. Радиационная стойкость резин из ЭПК в перегретой воде выше, чем на воздухе при той же температуре. Резины из ЭПК эксплуатируются в воде при повышенных температурах до  $180^\circ\text{C}$ .

**Резины на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ)** сшиваются при облучении. После облучения дозой  $1 \cdot 10^6$  Гр у резин на основе ХСПЭ с высоким, средним и низким содержанием хлора изменение условной прочности при растяжении составляет соответственно (вулканизация оксидами Ca, Mg, Pb) 122, 50, 70 %, а изменение относительного удлинения при разрыве – 30,19 и 19 %.

**Резины на основе фторкаучуков (ФК)** характеризуются низкой радиационной стойкостью. В свободном состоянии их радиационная стойкость составляет  $4 \cdot 10^5$  Гр, а при сжатии  $2,5 \cdot 10^5$  Гр. Резины из каучуков типа СКФ-26 интенсивно сшиваются при облучении, а в резинах из СКФ-32 одновременно со сшиванием происходит интенсивная деструкция. Радиационная стойкость резин из СКФ-32 составляет по некоторым данным  $(6-7) \cdot 10^5$  Гр. В процессе облучения в резинах образуются в значительных количествах низкомолекулярные агрессивные продукты радиолиза, вызывающие коррозию металлических поверхностей. Радиационная стойкость резин из фторкаучуков в инертных газах и некоторых маслах может быть значительно выше, чем на воздухе.

**Резины на основе силоксановых каучуков (СКТ)** с различными функциональными группами при радиационном старении ведут себя по-разному. Резины из каучуков, не содержащих ароматических звеньев, имеют низкую радиационную стойкость и уступают по этому показателю всем известным резинам на основе диеновых каучуков. Путем введения защитных ароматических групп в макромолекулу полисилоксана радиационная стойкость может быть значительно повышена.

**Резины на основе уретанового каучука (УК)** имеют максимальную радиационную стойкость на воздухе, иногда до  $1 \cdot 10^7$  Гр. Уретановый каучук на основе простых эфиров обеспечивает более высокую стойкость резин, чем на основе сложных эфиров. Высокая радиационная стойкость резин из УК объясняется наличием в основной цепи полимера большой

концентрации ароматических колец, способных рассеивать энергию излучения и тем самым оказывать защитное действие на прилегающие участки макромолекул полиуретана. Для резин из УК установлены следующие допустимые дозы облучения: в ненапряженном состоянии  $(5-8) \cdot 10^6$  Гр, в динамических условиях  $(1,5-2) \cdot 10^6$  Гр, по сохранению герметичности до  $100 \cdot 10^6$  Гр. В присутствии влаги при 80-100 °С резины из УК имеют низкую радиационную стойкость.

Различные каучуки в порядке повышения относительной радиационной стойкости резин на их основе (по прочности и относительному удлинению) можно расположить в следующий ряд:

БК < ФК < СКТ < ХПК < ХСПЭ < АК < БНК < БСК < НК < ПИ < ЭПК < УК

### **2.4.3 Способы защиты резин от радиационного старения**

**Влияние состава рецептуры.** В резинах как в многокомпонентных системах происходят более сложные радиационно-химические превращения, чем в чистых полимерах, поскольку любые вводимые в резину добавки, особенно антирады, влияют на протекающие при облучении реакции. Уровень радиационной стойкости, установленный для чистого каучука, существенно отличается от уровня стойкости резины, на основе которого она изготавливается. Меняя рецептурный состав можно в 5-10 раз, а иногда и больше повысить радиационную стойкость резины на основе одного и того же каучука.

**Влияние вулканизирующей группы** проявляется в участии ее компонентов и продуктов их превращения в радиационно-химических реакциях. Кроме того, ряд веществ, используемых при вулканизации резин (сера, меркаптаны, фенолоформальдегидные смолы) являются антирадами.

Увеличение содержания общей серы в резинах на основе СКС-30 и

СКН-40 приводит к снижению скорости радиационного сшивания и деструкции, тем самым резко повышая радиационную стойкость резин в свободном и сжатом состоянии. Наибольшую защиту обеспечивает связанная сера. Шестикратное увеличение содержания связанной серы повышает радиационную стойкость резин из БСК в 5-6 раз.

Наиболее эффективными вулканизирующими группами для радиационно-стойких резин из БСК и БНК являются

ТИУРАМ > ТИУРАМ+СЕРА > СЕРА+ДИФЕНИЛГУАНИДИН (ДФГ)

Использование в качестве вулканизирующего агента тиурама вместо серы снижает скорость структурирования резин из ПИ и БНК и изменяет направленность процесса в сторону деструкции, что отрицательно влияет на резины из НК и ПИ. Вулканизаты, содержащие СЕРУ+КАПТАКС, обладают меньшей радиационной стойкостью. Пероксидные вулканизаты из БНК имеют более низкую радиационную стойкость, чем вулканизаты, содержащие серу и ускорители вулканизации.

Вулканизация СКИ-3 с использованием дитиоморфолина, сульфенамида Ц (сантокюра) и тиурама позволяет получать резины с меньшим накоплением ОДС при одновременном действии излучения и температуры (до 100 °С) по сравнению с резинами, вулканизованными сантокюром и серой. В резинах из СКИ-3, вулканизованных сульфенамидом БТ и серой, в отличие от вулканизатов с альтаксом и ДФГ, деструкция скомпенсирована одновременным структурированием. В рецептуру вулканизатов из СКС и СКН, предназначенных для работы в свободном и, что еще более важно, в сжатом состоянии, не следует вводить более 10 масс. ч. оксида цинка (активатора), а для вулканизатов из НК – более 15 масс. ч., так как при увеличении содержания оксида цинка скорость деструкции вулканизатов повышается, хотя скорость их структурирования при этом снижается.

Вулканизаты из уретановых каучуков, в поперечные связи пространственных сеток которых вводятся защитные ароматические группы

(диизоцианатные вулканизаты), и серные вулканизаты имеют меньшую скорость радиационного разрушения по сравнению с пероксидными вулканизатами. Смоляная вулканизация резин из бутилкаучука (БК) обеспечивает большую радиационную стойкость, чем вулканизация серусодержащими соединениями.

**Наполнители** по-разному влияют на радиационно-химические превращения каучуков и вулканизатов. При радиационной вулканизации техуглерод ускоряет процесс сшивания каучука, а при радиационном старении он оказывает замедляющее действие на этот процесс. Техуглерод в большей степени, чем минеральные наполнители (мел, аэросил, литопон и др.), защищает от радиационного старения резины из одного и того же каучука при одинаковом рецептурном составе.

Наполнители резко замедляют ухудшение физико-механических характеристик резин из кристаллизующихся каучуков (НК, ПИ, ХПК, БК). При поглощенной дозе  $2,5 \cdot 10^5$  Гр ненаполненные резины из хлоропренового каучука теряют 50% условной прочности при растяжении, а в присутствии 50 масс. ч. техуглерода прочность практически не изменяется. Введение наполнителя повышает радиационную стойкость резин из СКИ-3 в 2-2,5 раза вследствие снижения скорости уменьшения прочности. Степень сшивания резин существенно зависит от типа сырья, применяемого для получения техуглерода. Максимальную защиту резин от радиационного старения обеспечивает антраценовый техуглерод благодаря ароматическим соединениям, адсорбированным на его поверхности.

Наполнители меньше влияют на радиационную стойкость резин из аморфных каучуков. В случае радиационного старения резин в сжатом состоянии наполнители не оказывают заметного влияния на скорость накопления ОДС, но некоторые из них увеличивают скорость химической релаксации напряжения и, следовательно, скорость деструкции.

В резинах на основе СКФ природа наполнителей и их содержание

мало влияют на их радиационную стойкость.

Введение техуглерода в резины на основе вальцуемых **уретановых каучуков** обеспечивает защиту от радиационного старения, в то время как резины, наполненные мелом, каолином по радиационной стойкости практически равноценны ненасыщенным вулканизатам. Исключение составляют вулканизаты СКУ-50 с аэросилом, которые по радиационной стойкости близки резинам, наполненным полуактивным техуглеродом П514. Защитный эффект техуглеродов возрастает с увеличением его удельной поверхности: П803 < П705 < П514 < П324 < П234

и существенно зависит от химической природы наполнителя.

Введение пластификаторов в наполненные резины оказывает заметное влияние на изменение их физико-механических свойств при радиационном старении на воздухе. Пластификаторы, особенно высокоароматические масла, способны значительно уменьшить степень радиационного сшивания полимеров.

На радиационное старение резин из БНК не оказывает заметного влияния введение дибутилфталата и дибутилсебацата, тогда как канифоль и кумарониденовые смолы снижают скорость сшивания.

Каждой степени наполнения соответствует оптимальное содержание пластификатора, выше которого радиационная стойкость резин снижается. При введении в тройной сополимер этиленпропиленового каучука с этилиденнонборненом при его синтезе 30-50 масс. ч. нафтеноароматических масел, повышается терморadiационная стойкость резин на его основе, при этом модуль сжатия снижается на 40 %. При дозе  $50 \cdot 10^4$  Гр и температуре 100-150 °С коэффициент старения резин на основе модифицированного маслом каучука по условной прочности при растяжении на 30-35 % выше, чем у исходных каучуков.

Наиболее эффективным способом повышения радиационной стой-

кости резин является введение в резиновую смесь **АНТИРАДОВ** – веществ, повышающих радиационную стойкость резин. Идеальная защитная система должна «работать» одновременно по различным механизмам, обеспечивая последовательный «перехват» нежелательных реакций на всех стадиях радиолитического старения. Соотношение между структурированием и деструкцией в резинах зависит как от типа антирада, так и от условий облучения. В настоящее время имеется большое число органических соединений, способных защищать каучуки и резины от радиационного старения. Многие вторичные ароматические амины с гидроксилсодержащими группами и без них, являющиеся антиоксидантами и антиозонантами, выступают в роли эффективных антирадов.

В качестве **антирадов для ненасыщенных каучуков** наиболее широко применяются вторичные амины, которые значительно снижают скорость структурирования и деструкции вулканизатов из НК на воздухе, в азоте и вакууме.

Значительное повышение радиационной стойкости резин на основе **БНК** достигается с помощью смол на основе многоядерных ароматических соединений различного состава (например, фенолоформальдегидных).

Защиту **насыщенных каучуков** обеспечить значительно труднее. Для защиты резин из ЭПК от радиационного старения эффективны продукты конденсации бензилиден-2-нафтиламина с монохлоридом серы. Добавление антиоксидантов (особенно на основе дегидрохинолинов и 2,6-дигрет-бутилфенолов) повышает радиационную стойкость серных резин из ЭПК. Для вулканизатов из СКФ-26 эффективны при одновременном действии радиации и температуры борсодержащие соединения на основе эфиров борной кислоты и особенно активны соединения, содержащие кроме эфирных групп еще и атомы азота.

Возможности радиационной защиты теплостойких резин на основе силоксановых и этиленпропиленовых каучуков ограничены, так как из-

вестные органические стабилизаторы ингибируют пероксидную вулканизацию и не позволяют получать вулканизаты с требуемым уровнем физико-механических свойств. Введение циклопентадивинильных соединений железа и марганца в резины из фторсилоксановых каучуков значительно повышает терморadiационную стойкость, при увеличении дозы эффект защиты уменьшается.

Для более высокой радиационной защиты необходимо использовать смеси антирадов и стабилизаторов.

#### **2.4.4 Влияние эксплуатационных факторов на радиационную стойкость резин**

Радиационная стойкость резиновых изделий в процессе эксплуатации зависит от всех факторов, сопровождающих ее (температуры, среды, мощности дозы излучения, давления, динамических воздействий и других факторов). Сложность эксплуатации резинотехнических изделий в условиях атомных электростанций заключается в том, что воздействию радиации всегда сопутствует воздействие температур от работающих агрегатов и аппаратуры. При этом возможен также собственный разогрев резинотехнических изделий за счет поглощения высоких энергий излучения. Кроме того, ионизирующее излучение в воздушной среде генерирует повышенные концентрации озона, ускоряющего разрушение резин на основе диеновых углеводородных каучуков, эксплуатируемых в деформируемом состоянии.

Опыт эксплуатации резин в различных средах при облучении подтверждает целесообразность преимущественного применения **в вакууме** резин из НК, БНК, ФК (СКФ-26), СКТВ, СКТФТ; **в воде** – резин из ЭПК и ЭПДК; **в маслах, топливах** – резин из БНК, УК, ФК; **в кислых средах и кислотах** – резин из ФК. В таблице 2.39 приведены данные об общих принципах выбора типа резин в зависимости от технических требований,

предъявляемых к радиационно-стойким РТИ (каучуки в таблицах располагаются в порядке снижения их радиационной стойкости).

Таблица 2.39

Радиационная стойкость резин на основе различных каучуков

Каучук	Радиационная стойкость	Среда	Рабочая температура
ПУ-ПФДр УК-ПФД УК-ПФ	Повышенная	Воздух, вакуум, масла, гелий	-50 ÷ 100
СКИ-3, НК	Высокая	Воздух, вакуум, гелий	-40 ÷ 100
БСК, ЭПК, ЭПДК	Высокая	Вода, слабые растворы кислот и щелочей, дистиллят	-50 ÷ 200
БНК, Наирит	Средняя	Гидрожидкости, масла, перегретая вода	-50 ÷ 100
СКТВ, СКТФТ, СКТФВ	Низкая	Воздух, кислоты, масла	-50 ÷ 250
ФК	Низкая	Воздух, кислоты, масла	-20 ÷ 200

#### 2.4.5 Типы изделий из радиационно-стойких резин и области их применения

Радиационно-стойкие резины применяют для изготовления уплотнителей подвижных и неподвижных соединений различной конфигурации, комплектующих всех видов оборудования АЭС и других объектов атомной техники, в которых используются агрессивные и высокотемпературные среды и различные виды радиационных излучений (атомные подводные лодки, атомоходы, заводы по переработке и обогащению радиационно-химического сырья) и др.

Терморезистентно-стойкие РТИ применяют в гидронасосах, погружно-разгрузочных машинах ядерных реакторах, гидроароматизаторах сейсмоустойчивых АЭС, в турбинном и реакторном оборудовании, контейнерах хранения и транспортирования отработанного ядерного топлива, в оборудовании, используемом при добыче и транспортировании радиоактивных материалов, а также в качестве рентгенозащитных материалов с

защитным покрытием для исключения миграции свинцовосодержащих соединений, для средств индивидуальной защиты (СИЗ) радиационного защитного комплекта для пожарных, охраняющих объекты атомной промышленности и энергетики.

Ниже приведены данные о выпускаемых в настоящее время радиационно-стойких РТИ для объектов атомной техники:

- формовые и неформовые детали любой конфигурации из монолитных и пористых резин, в том числе резинометаллические, для оборудования атомной техники (ТУ 1051325-79 «Изделия резинотехнические для атомной техники»);

- длинномерные уплотнительные шнуры и профили для герметизации головных разъемов РТД проходок систем транспортирования и хранения отработанного ядерного топлива (ТУ 2531-020-00152081-99 «Изделия резинотехнические для радиационнозащитных транспортно-упаковочных контейнеров», ТУ 2531-024-00152081-99 «Изделия резинотехнические (кольца уплотнительные) для металлобетонных контейнеров, предназначенных для долговременного хранения и транспортирования ОЯТ»);

- комплектующие уплотнительные детали для шлюзового оборудования и гидрозатворов АЭС (ТУ 38 405808-01 «Уплотнения резиновые для шлюзов и оборудования биологической защиты АЭС»; ТУ 38 005809-01 «Формовые уплотнительные детали для оборудования радиационно-химических производств», ТУ 405794-94 «Детали резинотехнические с пониженной влагопроницаемостью, для вакуумных систем»).

Изделия предназначены для эксплуатации в условиях радиационных воздействий, в агрессивных средах, в активной воде, перегретом паре, на воздухе, в инертных газах, при многократном воздействии дезактивирующих растворов в широком интервале температур (от 60 до 300°C) при

высоких давлениях (до 44 МПа), в различных режимах механических нагрузений.

### 3 Медицинские и пищевые резины

#### 3.1 Медицинские резины

Медицинские резины широко применяются в производстве изделий для эндопротезирования, длительно контактирующих с организмом человека, в фармацевтической промышленности для укупорки лекарственных препаратов, для проведения лечебных и диагностических процедур, комплектации медицинских приборов и аппаратов, а также для изготовления изделий санитарии и гигиены.

Медицинские резины должны обладать специфическими свойствами, обусловленными их назначением. Они должны быть нетоксичными, не оказывать влияния на организм человека, на свойства лекарственных препаратов в процессе их многолетнего (до 7 лет) хранения, долж-

ны<sup>[LSEP]</sup> обладать гарантированной надежностью (высокой прочностью, эластичностью – для медицинских трубок, высокой влаго- и газонепроницаемостью – для медицинских пробок) в течение<sup>[LSEP]</sup> всего срока их эксплуатации, должны иметь повышенные химическую и теплостойкость для<sup>[LSEP]</sup> сохранения свойств при предварительной санитарно-гигиенической обработке и стерилизации (паровой, газовой, сухожаровой и радиационной).

Для приготовления резин, предназначенных для изделий медицинского назначения, применяют<sup>[LSEP]</sup> разрешенные органами здравоохранения натуральные и синтетические каучуки:

- натуральный (смокед-шит, светлый креп);
- бутилкаучук БК 1675М, БК 1675Н;
- бутадиеновый СКБ 35 рщ, СКД — ЛР1,2;
- синтетический изопреновый СКИ-ЗС, СКИ-ЗП, СКИЛ-5;
- диметилвинилсилоксановый СКТВщ, СКТВ-М;
- диметилсилоксановый СКТ;
- силоксановый низкомолекулярный СКТН, СКТНВ-0,36 мед;
- хлорбутилкаучук НТ-1068;
- бутадиеннитрильный СКН-26М с П-23.

Содержание каучука в смесях колеблется от 30 до 80% (масс.).

Натуральный каучук придает изделиям высокую эластичность и прочность. Ассортимент изделий, выпускаемых из резин на основе натурального каучука, чрезвычайно широк – это большинство медицинских трубок, зондов, катетеров, комплектующих деталей к аппаратам и приборам, отдельные виды фармацевтических пробок.

Бутилкаучук и хлорбутилкаучук вследствие низкой газо- и влагопро-

нищаемости наиболее пригодны для изготовления фармацевтических пробок, особенно предназначенных для укупорки гигроскопичных антибиотиков, жидких препаратов длительного хранения.

Особое место среди медицинских резин занимают резины на основе силоксанового каучука. Они обладают химической и биологической инертностью, совместимостью с тканями организма (отсутствует реакция на инородное тело), стойкостью к старению, пониженным и повышенным температурам. Силиконовые резины применяются для изделий, длительно и даже пожизненно контактирующих с организмом человека.

Синтетические изопреновые, бутадиеновые, бутадиеннитрильные и бутадиенстирольные каучуки в основном применяют в резинах для изготовления комплектующих деталей к аппаратам и приборам медицинского назначения, где отсутствует непосредственный контакт резины с организмом или этот контакт кратковременный.

Ниже приведены ингредиенты, допускаемые органами здравоохранения к применению в медицинских резинах.

**Вулканизирующие агенты** (общее содержание в смесях не более 2,5% масс.):

- сера техническая (молотая высший сорт, класс 1 и 2);
- пероксид бензоила;
- паста пероксида дихлорбензоила;
- пероксид дикумила;
- тиурам Д (тетраметилтиурамдисульфид);
- тиурам Е (тетраэтилтиурамдисульфид);
- дитиодиморфолин.

**Ускорители вулканизации** (общее содержание в смесях не более

1,2% масс):

альтакс (дибензтиазолилдисульфид);  
вулкацит Р Экстра N (фенилэтилдитиокарбамат цинка);  
дифенил гуанидин;  
каптакс (2-меркаптобензтиазол);  
тиурам Д (тетраметилтиурамдисульфид);  
тиурам Е (тетраэтилтиурамдисульфид);  
тиурам ЭФ (диэтилдифенилтиурамдисульфид);  
сульфенамид Ц (N-циклогексил - 2- бензтиазолилсульфенамид).

**Активаторы вулканизации** (содержание в смесях не более 5% масс):

белила цинковые (оксид цинка) БЦ-0, БЦ-1;  
магнезия жженая (оксид магния);  
тиокарбамид.

**Антискорчинги:**

бензойная кислота;  
ангидрид фталевый.

**Стабилизатор** смесей на основе силоксановых каучуков:

НД-8 (дигидроксиполидиметилсилоксан).

**Противостарители** (общее содержание в смесях не более 2% масс.):

Агидол-2 [2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол)];  
Агидол-1 (4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол);  
Воск ЗВ-1;  
озокерит; церезин М-67, М-80.

**Наполнители** (общее содержание в смесях не более 80% (масс.):

Аэросил А-175, А-300 (тонкодисперсный диоксид кремния);  
бария сульфат реактивный;  
бария карбонат технический;  
каолин;

литопон сухой парфюмерный;  
мел химический осажденный А, Б;  
мел природный обогащенный ММС;  
сажа белая (тонкодисперсный диоксид кремния):  
БС-50, БС-100, БС-120, У-333;  
тальк медицинский;  
тальк молотый ТРПН;  
углерод технический К-354, П324, П514, П701, П243;  
углерод технический высокой структурности П366-Э, П367-Э;  
углерод технический элементный А 437-3.

**Мягчители и пластификаторы** (общее содержание в смесях не более 15% масс.):

масло индустриальное И-8А;  
низкомолекулярный полиэтилен НМПЭ;  
кислота стеариновая техническая А, Б;  
канифоль сосновая;  
парафин нефтяной для пищевой промышленности А, П-1, П-2;  
дибутилфталат, диоктилфталат;  
фактис темный; канифоль экстракционная, модифицированная ЭМ-3  
масло мягчитель - нетоксол.

**Пигменты и красители** (общее содержание в смеси не более 2% масс.):

пигмент красный железноокисный К;  
пигмент голубой фталоцианиновый;  
пигмент желтый прочный;  
пигмент красный 5С;  
пигмент синий антрахиноновый;  
пигмент оранжевый Ж;  
лак рубиновый СК;

ультрамарин УС, УЛ;  
диоксид титана пигментный;  
лак оранжевый;  
лак красный ЖБ.

Рецептура резин для изделий медицинского назначения утверждается органами здравоохранения. Пригодность резин определяется по результатам оценки количества химических веществ, мигрирующих из резин в модельные среды, имитирующие условия эксплуатации изделий, и по результатам токсикологических исследований.

Данные о допустимом количестве миграции (ДКМ) химических веществ из резин в модельные среды приведены в таблице 3.1.

Кроме количественного определения веществ, мигрирующих из резин в модельные среды, <sup>1</sup>оценивают изменение рН модельной среды. При контакте с резиной оно не должно превышать  $\pm 1$ .

При оценке резин, контактирующих с инъекционными препаратами, определяется перманганантная окисляемость водной вытяжки, которая не должна превышать 3,0 мг O<sub>2</sub>/100 см<sup>2</sup>.

По своему назначению различают медицинские резины:

- для изделий внутреннего протезирования;
- для изделий, контактирующих с кровью, кровезаменителями;
- для фармацевтических изделий;
- для изделий, применяемых в гастроэнтерологии, урологии, акушерстве, анестезиологии;
- для комплектующих деталей к аппаратам и приборам медицинского назначения.

Таблица 3.1

Допустимые количества миграции (ДКМ) веществ, подлежащих определению в модельных средах в зависимости от рецептуры резин

Каучуки и ингредиенты резины	Определяемое вещество	ДКМ, мг/л
Синтетические изопреновые	Изопрен	0,01
Бутадиеннитрильные	Нитрил акриловой кислоты	0,05
Бутадиенстирольные	Стирол	0,10
Тиурам Д	Тетраметилтиурамдисульфид	0,05 (для резин, контактирующих с кровью)
		0,5 (для резин, контактирующих с кожей)
		0,6 (для остальных резин)
	Диметилдитиокарбамат цинка	0,05 (для резин, контактирующих с кровью) <sup>L</sup> SEP
		0,6 (для остальных резин)
Тиурам ЭФ	Диэтилдифенилтиурамдисульфид	0,10
	Этилфенилдитиокарбамат цинка	1,0
	Моноэтиланилин	0,5
Тиурам Е	Тетраэтилтиурамдисульфид	0,05 (для резин, контактирующих с кровью)
		0,5 (для остальных резин)
	Диэтилдитиокарбамат цинка	0,05 (для резин, контактирующих с кровью)
		0,5 (для остальных резин)
Вулкацил-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка	1,0
	Моноэтиланилин	0,5
Дифенилгуанидин	Дифенилгуанидин	0,5
Сульфенамид Ц*	N-Циклогексил-г-бензтиазолил-сульфенамид	0,4
	2-Меркаптобензтиазол	0,4
Каптакс*	2-Меркаптобензтиазол	0,4
Альтакс*	2-Меркаптобензтиазол	0,4
Дитиодиморфолин	Дитиодиморфолин	0,5
Перекись дикумила	Ацетофенон	0,1
Агидол 2	2,2'-Метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол)	2,0
Белила цинковые	Ионы цинка	1,0
Бария сульфат	Ионы бария	0,1
Литопон	Ионы цинка	1,0
	Ионы бария	0,1
Диоктилфталат	Диоктилфталат	2,0
Дибутилфталат	Дибутилфталат	0,2
Летучие нитрозоамины		10 мкг/кг резины

Это деление резин весьма условно, так как одни и те же резины могут удовлетворять требованиям, предъявляемые к различным группам изделий.

Резины, разрешенные для изготовления изделий медицинского назначения, приведены в <sup>[L]</sup><sub>[SEP]</sub>таблице 3.2.

Таблица 3.2

Резины, применяемые для изготовления медицинских изделий

Изделия	Каучуки и основные ингредиенты	Примечание
Резины для изделий внутреннего протезирования		
Протезы суставов и костей, челюстно-лицевые имплантаты, протезы для гортани и молочной железы (оболочка)	СКТВ-М, аэросил, паста пероксида 2,4-дихлорбензоила, стабилизатор на основе силоксандиола	Может применяться для изготовления трубок для переливания крови
Внутреннее заполнение оболочки	Низкомолекулярный каучук СКТНВ-0,3 б мед	
Резины для изделий, контактирующих с кровью		
Пробки для укупорки бутылок с <sup>[L]</sup> <sub>[SEP]</sub> кровью и кровезаместителями	СКТ, паста пероксида бензоила, сажа белая белила цинковые, бутилкаучук, хлорбутилкаучук, сера, тиурам Д, белила цинковые, стеариновая кислота, литопон, мел, техуглерод, масло промышленное, парафин	Может применяться для изготовления пробок к флаконам со <sup>[L]</sup> <sub>[SEP]</sub> стерильными растворами и со <sup>[L]</sup> <sub>[SEP]</sub> всеми видами нестерильных <sup>[L]</sup> <sub>[SEP]</sub> лекарственных форм внутреннего и наружного употребления
Трубки для переливания крови	Резина на основе каучука СКТВ-М	См. резины для протезирования
Резины для фармацевтических изделий		
Пробки для укупорки флаконов с <sup>[L]</sup> <sub>[SEP]</sub> антибиотиками, биологическими и <sup>[L]</sup> <sub>[SEP]</sub> эндокринными препаратами	Бутилкаучук, сера, тиурам Д, белила цинковые <sup>[L]</sup> <sub>[SEP]</sub> стеариновая кислота, мел, тальк, аэросил	Может применяться для пробок <sup>[L]</sup> <sub>[SEP]</sub> к флаконам со стерильными <sup>[L]</sup> <sub>[SEP]</sub> растворами и со всеми нестерильными лекарственными <sup>[L]</sup> <sub>[SEP]</sub> формами
Резины для изделий, применяемых в гастроэнтерологии, урологии, акушерстве, анестезиологии		
Зонды различные	Натуральный каучук, сера, тиурам Д, белила <sup>[L]</sup> <sub>[SEP]</sub> цинковые, стеариновая кислота, парафин, фактис, сажа белая БС-50, литопон, мел, краситель	Резина может применяться для изготовления катетеров, воздухопроводов, трубок
Катетеры различные	Натуральный каучук, сера, тиурам Д, белила <sup>[L]</sup> <sub>[SEP]</sub> цинковые, стеариновая кислота, пара-	Резина может применяться для изготовления зондов, трубок, <sup>[L]</sup> <sub>[SEP]</sub> воздуховодов

	фин, фактис, сажа белая БС-50, литопон, каолин, краситель	
Резины для комплектующих деталей к аппаратам и приборам медицинского назначения		
Маски, меха, соединительные трубки, пластины для наркознодыхательной аппаратуры	Натуральный каучук, сера, альтакс, тиурам Д, белила цинковые, стеариновая кислота, техуглерод ПЗ66Э, агидол 2, фталевый ангидрид	
Мембраны, клапаны, прокладки	Натуральный каучук, сера, вулкацит-Р-экстра N, тиурам Д, белила цинковые, стеариновая кислота, агидол 2, фталевый ангидрид	
Трубки для комплектации различных приборов и аппаратов	Синтетический изопреновый каучук СКИ-ЗС, бутадиенстирольный каучук СКС-30 АРКПН, сера, тиурам Д, белила цинковые, стеариновая кислота, мел, каолин, литопон, масло промышленное И-8А	
Баллоны для комплектации аспиратора, кардиографа, прибора для измерения артериального давления	Натуральный каучук, бутадиенстирольный каучук, СКС-30 АРКПН, сера, альтакс, белила цинковые, мел, техуглерод, масло промышленное, противостаритель	

## 12.2. Пищевые резины (резины, контактирующие с пищевыми продуктами)

Резины, благодаря высоким эластическим характеристикам, высокой водо- и газонепроницаемости, стойкости к действию ряда контактирующих сред, получили широкое применение в различных отраслях, производящих, транспортирующих и реализующих пищевые продукты.

В то же время, химическая природа каучуков и ингредиентов, входящих в состав резины, обуславливают возможность миграции из резины в контактирующие среды веществ, способных в ряде случаев отрицательно влиять на здоровье людей. В связи с этим разработаны специальные рези-

ны, предназначенные для изготовления изделий, контактирующих с продуктами питания.

Для получения этих резин используют натуральный и синтетический каучуки, разрешенные органами здравоохранения для контакта с пищевыми продуктами:

- натуральный каучук (смокед-шитс, светлый креп);
- бутилкаучук БК-1675М;
- бутадиеннитрильные каучуки различных марок (СКН-18М, СКН-26М, СКН-26МП, СКН-26АМП, БНКС-28АМП, СКН-40МП);
- этиленпропиленовый каучук СКЭПТ-Э, СКЭП;
- изопреновый каучук СКИ-3С, СКИ-3НТП, СКИ-5НТП;
- бутадиеновый каучук СКБ-30рщ, СКБ-35рщ, СКБ-40рщ, СКБ-55брщ, СКДЛР 1,2;
- силоксановый каучук СКТВ.

В рецептуре пищевых резин применяют ингредиенты, также разрешенные органами здравоохранения, основной перечень которых приведен ниже.

**Вулканизирующие агенты:**

сера;

пероксид бензоила;

пероксид 2,4-дихлорбензоила;

пероксид диизопропилбензоила;

пероксид дикумила;

пероксимон F-40 (пероксид дикумила на носителе).

**Ускорители вулканизации:**

вулкацит-Р-экстра N (этилфенилдитиокарбамат цинка);

тиурам Д (тетраметилтиурамдисульфид);

тиурам ЭФ (диэтилдифенилтиурамдисульфид);  
сульфенамид Ц (N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид);  
диморфолиндисульфид;  
дифенилгуанидин.

**Активаторы вулканизации:**

белила цинковые (оксид цинка);  
оксид магния;  
триэтаноламин;  
стеарат цинка.

**Наполнители:**

сажа белая (тонкодисперсный диоксид кремния):  
БС-30, БС-50, БС-100, БС-120, Аэросил, У-333;  
мел природный технический дисперсный МТД-1;  
мел природный обогащенный ММС;  
коалин обогащенный для резинотехнических и пластмассовых изделий;

диоксид титана пигментный;  
литопон;  
техуглерод для производства резины;  
тальк;  
бария сульфат;  
актинап (оксид кальция);  
атактический полипропилен.

**Пластификаторы и мягчители:**

стеарин (кислота стеариновая техническая);  
диоктилфталат;фригит (бутилолеат);  
нетоксол;вазелиновое масло;  
масло индустриальное И-8А;  
канифоль сосновая;

низкомолекулярный полиэтилен.

**Противостарители:**

П-23 (2,4,6-три-трет-бутилфенол);

Агидол-2(2,2'-метилен-(бис(4метил-6-трет-бутилфенол);

Агидол-1 (4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол);

САО-6[2,2'-Тео-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол)];

церезин И-80.

Рецептура резин пищевого назначения, области их применения и способы дополнительной обработки изделий из этих резин утверждаются Минздравом РФ.

По своему назначению резины делятся на следующие группы:

- резины, контактирующие с молоком, кисломолочными продуктами, а также с другими <sup>[SEP]</sup>жировыми продуктами (доильные конусы, шланги, прокладки, детали оборудования пищевого <sup>[SEP]</sup>Машиностроения и др.);

- резины, контактирующие с продукцией промышленности, выпускающей безалкогольные <sup>[SEP]</sup>напитки;

- резины, применяемые в виноделии (шланги, прокладки, детали оборудования);

- резины, применяемые при консервировании всех видов продуктов (мясные, рыбные, овощные);

- резины, контактирующие с продуктами питания при повышенных температурах (прокладки к скороваркам, соковаркам, кофеваркам, термосам и др.).

Деление резин на эти группы является весьма условным, так как одни и те же резины могут удовлетворять требованиям, предъявляемым к различным группам изделий.

В зависимости от условий эксплуатации пригодность резин для кон-

такта с пищевыми продуктами оценивается путем определения количества мигрирующих из резин химических веществ в модельные среды, имитирующие условия эксплуатации. Данные о допустимом количестве миграции (ДКМ) химических веществ из пищевых резин в модельные среды приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Допустимые количества миграции (ДКМ) веществ, подлежащих определению в модельных средах в зависимости от рецептуры резин

Ингредиент	Определяемое вещество	ДКМ, мг/л	Ингредиент	Определяемое вещество	ДКМ, мг/л
СКН	Нитрил акриловой кислоты	0,02	Альтакс	2-Меркаптобензтиазол	0,15
Тиурам Д	Тетраметилтиурамдисульфид	0,03*1	Дитиодиморфолин	Дитиодиморфолин	0,50
	Диметилдитиокарбамат цинка (цимат)	0,03	Пероксид дикумила	Ацетофенон	0,1
Этилцимат	Диэтилдитиокарбамат цинка	1,0	Пероксимон F-40	Ацетофенон	0,1
Тиурам ЭФ	Этилфенилдитиокарбамат цинка	1,0	Агидол-1	4-Метил-2,6-дигрег-бутилфено	0,5
	Диэтилдифенилтиурамдисульфид	0,5			
	Моноэтиланилин	1,0	Противостаритель П-23	2,4,6-Три-треб-бутилфенол	0,5
Вулкацит-Р-экстра-N	Этилфенилдитиокарбамат цинка	0,5			
Дифенилгуанидин	Моноэтиланилин	0,15	Литопон*3	Ионы бария	0,1
	Дифенилгуанидин	0,15		Ионы цинка	1,0*2
Сульфенамид Ц	Циклогексил-2-бензтиазолил-сульфенамид	0,15	Белила цинковые	Ионы цинка	1,0*2
	2-Меркаптобензтиазол	0,15	Бария сульфат	Ионы бария	0,1
Каптакс	2-Меркаптобензтиазол	0,15	Диоктилфталат	Диоктилфталат	2,0
*1 Совместно для тиурама и цимата.					
*2 Для резин на основе СКН (с тиурамом Д) ДКМ 0,50 мг/л.					
*3 Смесь равных количеств сульфата бария и сульфида цинка.					

Кроме количественного определения веществ, мигрирующих из резины в модельные среды, оценивают изменение рН модельной среды. При контакте с резиной оно не должно превышать +1.

При разработке пищевых резин применяют также органолептические

методы, оценивая изменения запаха и привкуса модельной среды после контакта с резиной.

Резины, разрешенные для контакта с пищевыми продуктами, приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4

Резины, разрешенные для контакта с пищевыми продуктами

Основной вид изделия	Основные ингредиенты, определяющие санитарно-химические и токсикологические свойства резин	Перечень веществ, подлежащих определению в модельных средах, имитирующих условия эксплуатации изделий
Резины, контактирующие с молоком, молочнокислыми продуктами, жирами		
Сосковая деталь доильных аппаратов, детали доильных аппаратов	Бутадиеннитрильный каучук СКН-26МП	Нитрил акриловой кислоты
	Тиурам Д	Тетраметилтиурамдисульфид
		Диметилдитиокарбамат цинка
	Сульфенамид Ц	Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид
		2-Меркаптобензтиазол
	Противостаритель П-23	2,4,6-Три-трет-бутилфенол
	Диоктилфталат	Диоктилфталат
Белила цинковые	Ионы цинка	
Детали доильных аппаратов	Бутадиеннитрильный каучук СКН-26МП	Нитрил акриловой кислоты
	Тиурам ЭФ	Этилфенилдитиокарбамат цинка
		Диэтилдифенилтиурамдисульфид
		Моноэтиланилин
	Сульфенамид Ц	Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид
		2-Меркаптобензтиазол
	Противостаритель П-23	2,4,6-Три-трет-бутилфенол
Диоктилфталат	Диоктилфталат	
Белила цинковые	Ионы цинка	
Шланги	Бутадиеннитрильный каучук СКН-26М	Нитрил акриловой кислоты
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка
		Моноэтиланилин
	Диоктилфталат	Диоктилфталат
Белила цинковые	Ионы цинка	
Прокладки и детали оборудования молочной промышленности	Бутадиеннитрильный каучук СКН-26МП	Нитрил акриловой кислоты
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка
		Моноэтиланилин
Противостаритель П-23	2,4,6-Три-трет-бутилфенол	
Прокладки и детали оборудования	Диоктилфталат	Диоктилфталат молочной промышленности

	Белила цинковые	Ионы цинка
Детали доильных аппаратов, сосковая деталь	БНКС-28АМНП	Нитрил акриловой кислоты
	Тиурам Д	Тетраметилтиурамдисульфид
		Диметилдитиокарбамат цинка
	Сульфенамид Ц	Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид
		2-Меркаптобензтиазол
	Диоктилфталат	Диоктилфталат
Белила цинковые	Ионы цинка	
Прокладки, оборудования молочной промышленности	СКН-40МП	Нитрил акриловой кислоты
	Сульфенамид Ц	а) циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид
		б) 2-Меркаптобензтиазол
	Белила цинковые	Ионы цинка
	Низкомолекулярный полиэтилен	-
	Этиленпропиленовый каучук	-
	Пероксимон F-40	Ацетофенон
Резины, контактирующие с продукцией промышленности, выпускающей безалкогольные напитки		
Прокладки к сифонам, бутылкам, автосатураторам газированной воды	Натуральный каучук	-
	Вулкацит-Р-экстра N	а) этилфенилдитиокарбамат цинка
		б) моноэтиланилин
	Сульфенамид Ц	а) циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид
		б) 2-меркаптобензтиазол
	Белила цинковые	Ионы цинка и бария
	Литапон	
Стеарин	-	
Шланги	Натуральный каучук	-
	Тиурам Д	Тетраметилтиурамдисульфид
		Диметилдитиокарбамат цинка
	Оксид цинка	Ионы цинка
	Вазелиновое масло	-
	Бутадиеннитрильный каучук СКН-26МП	Нитрил акриловой кислоты
	Тиурам ЭФ	Этилфенилдитиокарбамат цинка
		Диэтилдифенилтиурамдисульфид
		Моноэтиланилин
	Противостаритель П-23	2,4,6-Три-трет-бутил фенол
	Диоктилфталат	Диоктилфталат
	Белила цинковые	Ионы цинка и бария
	Литонон	
	Фригит	-
Прокладки оборудования	Бутадиеннитрильный каучук СКН-26М	Нитрил акриловой кислоты
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка
		Моноэтиланилин
	Диоктилфталат	Диоктилфталат
	Белила цинковые	Ионы цинка
	Белила цинковые	-
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка
Моноэтиланилин		

	Тиурам Д	Тетраметилтиурамдисульфид Диметиллитокаобамат цинка
	Белила цинковые	Ионы цинка
	Масло И-8А	-
	СКЭПТ-Э	-
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка Моноэтиланилин
	Белила цинковые	Ионы цинка
	Стеарин	-
	Прокладки, детали оборудования	Натуральный каучук
Вулкацит-Р-экстра N		Этилфенилдитиокарбамат цинка Моноэтиланилин
Сульфенамид Ц		Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид 2-Меркаптобензтиазол
Белила цинковые Литопон		Ионы цинка и бария
Вазелиновое масло		-
Шланги		Натуральный каучук
	Тиурам Д	а) тетраметилтиурамдисульфид б) диметилдитиокарбамат цинка
	Белила цинковые	Ионы цинка
	Вазелиновое масло	-
	Детали оборудования винодельческой промышленности	Бутадиеннитрильный каучук СКН-26М
Вулкацит-Р-экстра N		Этилфенилдитиокарбамат цинка Моноэтиланилин
Диоктилфталат		Риоктилфталат
Белила цинковые		Ионы цинка
Шланги		Бутадиеннитрильный каучук СКН-26М
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка Моноэтиланилин
	Противостаритель П-23	2,4,6-Три-трет-бутилфенол
	Диоктилфталат	Риоктилфталат
	Белила цинковые	Ионы цинка
	Прокладки, детали оборудования	Натуральный каучук
Вулкацит-Р-экстра N		Этилфенилдитиокарбамат цинка Моноэтиланилин
Сульфенамид Ц		Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид 2-Меркаптобензтиазол
Белила цинковые		Ионы цинка
Стеарин		-
Прокладки		СКЭПТ-Э
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка Моноэтиланилин
	Белила цинковые	Ионы цинка
	Стеарин	-
Резины, применяемые при консервировании продуктов		
Прокладки к крышкам	Натуральный каучук	-
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка

для [SEP] домашнего консервирования		Моноэтиланилин
	Литопон	Ионы бария и цинка
	Белила цинковые	
Уплотнительные детали для консервной промышленности	Бутадиеннитрильный каучук СКН-26АМП	Нитрил акриловой кислоты
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка
		Моноэтиланилин
	Литопон	Ионы бария и цинка
	Белила цинковые	
	Диоктилфталат	Диоктилфталат
Прокладки к крышкам для [SEP] домашнего консервирования	Бутадиеновый каучук СКДЛР-1,2	-
	Сульфенамид Ц	Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид
		2-Меркаптобензтиазол
	Белила цинковые	Ионы цинка
	Вазелиновое масло	-
Прокладки и крышки для домашнего консервирования	Натуральный каучук	-
	Бутадиеновый каучук СКДЛР-1, 2	-
	Тиурам Д	Тетраметилтиурамдисульфид
		Диметилдитиокарбамат цинка
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка
		Моноэтиланилин
	Литопон	Ионы цинка и бария
	Белила цинковые	
	Масло И-8А	-
Стеарин	-	
Уплотнительные детали для [SEP] консервной промышленности	Натуральный каучук	-
	Тиурам Д	Тетраметилтиурамдисульфид
		Диметилдитиокарбамат цинка
	Белила цинковые	Ионы цинка
	Вазелиновое масло	-
Прокладки, уплотнительные [SEP] детали для консервной промышленности	Натуральный каучук	-
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка
		Моноэтиланилин
	Сульфенамид Ц	Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид
		2-Меркаптобензтиазол
	Белила цинковые	Ионы цинка
	Стеарин	-
Резины для изготовления деталей, контактирующих с продуктами питания при повышенных температурах		
Прокладки сковарок, кофеварок, соковарок, термосов	Бутадиеннитрильный каучук СКН-26МП	Нитрил акриловой кислоты
	Тиурам ЭФ	Диэтилдифенилтиурамдисульфид
		Этилфенилдитиокарбамат цинка
		Моноэтиланилин
	Противостаритель П-23	2,4,6-три-трет-бутилфенол
	Диоктилфталат	Диоктилфталат
	Белила цинковые	Ионы цинка
Бутилкаучук БК-1675М	-	
Этиленпропиленовый каучук	-	

	СКЭПТ-Э		
	Тиурам Д	Диметилдитиокарбамат цинка Тетраметилтиурамдисульфид	
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка Моноэтиланилин	
	Литопон	Ионы цинка и бария	
	Белила цинковые		
	Стеарин	-	
Прокладки скороварок, соковарок, термосов	Натуральный каучук	-	
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка Моноэтиланилин	
	Сульфенамид Ц	Циклогексил-2- бензтиазолилсульфенамид 2-Меркаптобензтиазол	
	Белила цинковые	Ионы цинка	
	Литопон		
	Вазелиновое масло	-	
	Бутадиеннитрильный каучук СКН-26МП	Акрил нитриловой кислоты	
	Вулкацит-Р-экстра N	Этилфенилдитиокарбамат цинка Моноэтиланилин	
	Диоктилфталат	Диоктилфталат	
	Литопон	Ионы цинка и бария	
	Белила цинковые		
	Прокладки для оборудо- вания	СКЭПТ	-
		Пероксимон F-40	Ацетофенон
Масло И-8А		-	
СКТВ		-	
Пероксид дикумила		Ацетофенон	
Белая сажа У-333		-	

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Большой справочник резинщика. Ч.1. Каучуки и ингредиенты / под ред. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.
2. Большой справочник резинщика. Ч.2. Резины и резинотехнические изделия / под ред. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. Техинформ, 2012. – 648 с.
3. Корнев, Е.А. Технология эластомерных материалов / Е.А. Корнев, А.М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Эксим, 2009. - 504 с.
4. Химия: общая технология резины / гл. ред. Кошелев Ф.Ф. – 4-е изд. – М., 1978. – 528 с.
5. Справочник резинщика / ред. кол. П.И. Захарченко [и др]. – М. : Химия, 1971. – 608 с.
6. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (Информационно-аналитическая база данных. Казань: Изд.КГТУ, 2010. Т.1 – 596 с; Т.2. – 488 с.
7. Дик Дж. С. Рецепттура, строение и испытания Пер. с англ. Под ред. В.А.Шершнева. – С-Пб.: НОТ, 2010. – 620 с.
8. Каблов В.Ф., Агаянц И.М. Информационные технологии в разработке и производстве эластомерных материалов. Волгоград: Волжский политехнический институт (ВПИ), 2009. – 408 с.
9. Каучук и резина. Наука и технология / Под ред. Дж. Ёрка, Б.Эрмана, Ф.Эйрича; Пер. с англ. Под ред А.А.Берлина и Ю.Л.Морозова. – Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2011 – 768 с.
10. Каучуки и вулканизирующие системы эластомерных композиций [Электронный ресурс]: учеб. пособие (Часть 2) / В. Ф. Каблов, О. М. Но-

вопольцева, // Электрон. текстовые дан.(1 файл: 3,5 МБ) – Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2017 г.

11. Новопольцева О.М. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности. Часть 1. : учеб. пособ. / О.М. Новопольцева, В.Ф. Каблов, М. Я. Логвинова ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 194 с.

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

13. А.М. Пичугин. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. Научное издание-Москва, 2008.-383 с.

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

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

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

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

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

19. Handbuch für die Gummi - Industrie. - Leverkusen: Bajer, 1992. – 797 с.

20. Handbook of elastomers / Ed by A. K Bhowmick. H. L. Stephens. - 2 nd edition - N. Y., Basel: Marcel Dekker, 2001. – 922 p.
21. White,J.R. Rubber Tethnologist's: Handbook / J. R White. S. K. De. United Kingdom: Smithers Rapra Technology, 2001.- Vol.1.- 600 p.
22. Handbook of Specialty Elasiomers/ Edited by Robert C. Klingender. - USA: CRC Press. 2008. - 558 p

Электронное учебное издание

**Виктор Федерович Каблов**

**Оксана Михайловна Новопольцева**

**Марина Петровна Спиридонова**

**Дарья Алексеевна Крюкова**

## РЕЗИНЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

*Учебное пособие*

*Электронное издание сетевого распространения*

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2020 г. Поз. № 8.

Подписано к использованию 25.11.2020. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 11,44.

Волгоградский государственный технический университет.  
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.  
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.