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

Химическая модификация полимерных материалов

Волжский
2022

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

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

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Электронное учебное пособие

2022

УДК 678. 7(07)
ББК 24.7я73
С 722

Р е ц е н з е н т ы :
ООО «Эластохим», зам. директора
Ожогина О.В.
ООО «Интов-Эласт», зам. директор
Куцов Д.А.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Спиридонова, М.П.

Химическая модификация полимерных материалов [Электронный ресурс] : учебное пособие / М.П. Спиридонова, А.Ф. Пучков, О.М. Новопольцева ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 156 КБ). – Волжский, 2022. – Режим доступа: http://lib.volpi.ru. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-4428-1

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

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

Илл. 15, табл. 7, библиограф.: 32 назв.

ISBN 978-5-9948-4428-1

© Волгоградский государственный технический университет, 2022
© Волжский политехнический институт, 2022

ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения надежной работы изделий из резин установлены научно обоснованные принципы подбора резин, а также повышения или стабилизации их качества [1]. Варьирование ингредиентами резиновых смесей (вулканизующими агентами, ускорителями и активаторами вулканизации, наполнителями, пластификаторами, противостарителями) не позволяет однако решить многие технические и технологические задачи. Поэтому в резинотехнической промышленности для улучшения свойств резин начали использовать модификацию каучуков и резин химически активными веществами, обладающими широким диапазоном действия на их свойства, т.е. модификаторами [2]. Модификация является одним из наиболее доступных способов улучшения свойств резин, т.к. позволяет получать резины с заданными свойствами без существенного изменения технологии производства РТИ. Модификация, проводимая во всем объеме резины или только в поверхностных слоях, может быть направлена на решение различных задач. К их числу относятся:

• улучшение физико-механических и физико-химических характеристик материалов и изделий из них;

• повышение надежности, долговечности изделий (прежде всего за счет снижения износа изделий);

• совершенствование технологии изготовления резиновых изделий (нанесения покрытий, разработка высокоэффективных модифицирующих систем);

• улучшение методов контроля качества материалов и изделий.

Методы химической и физической модификации резины и изделий из них позволяют обойтись без энергоемких производств новых каучуков, дают возможность снизить каучукосодержание резиновых смесей путем увеличения дозировок наполнителей как органического, так и неорганического происхождения, позволяют в некоторых случаях осуществить замену дорогих и энергоемких ингредиентов резиновых смесей

на дешевые и доступные соединения, существенно интенсифицируют технологические процессы производства шин и РТИ [1-3].

1. Модификация полимеров

Модификация полимеров представляет собой направленное изменение тех или иных свойств во время их синтеза или в результате дополнительной обработки готовых полимеров. При этом стремятся сохранить полезные качества, одновременно добавляя новые или устраняя нежелательные. Таким образом, удается значительно расширить область применения существующих полимеров, что во многих случаях проще и дешевле, чем синтез новых мономеров и полимеров.

По глубине протекания модификацию классифицируют на объемную и поверхностную. Большинство методов модификации относятся к первой группе, когда модификатор равномерно распределяется по всему объему полимера и от гомогенности или однородности его распределения зависит сам эффект модифицирования. Тем не менее используются и методы поверхностной модификации (химическая обработка, напыление, обработка плазмой), поскольку иногда для достижения определенных свойств полимерного материала нет необходимости проведения модификации во всем объеме, а достаточно воздействия лишь на поверхностный слой [4].

По характеру протекающих процессов различают структурную, химическую и композитную модификацию, а также их комбинации.

1.1 Физическая модификация

Физическая, или структурная, модификация – это направленное изменение физических (прежде всего механических) свойств полимеров, осуществляемое преобразованием их надмолекулярной структуры под влиянием физических воздействий, таких как облучение, вибрация, магнитное поле, ультразвук и т.п. Химическое строение молекул при физической модификации не изменяется. Возможность структурной

модификации обусловлена тем, что надмолекулярная структура полимеров является подвижной системой: в зависимости от условий одна форма может переходить в другую.

В резиновой промышленности различные способы физической модификации ингредиентов резиновых смесей применяются для придания им технологичности и экологической безопасности, в частности, при получении предварительно диспергированных пастообразных композиций из нескольких порошкообразных компонентов, капсулировании в микрокапсулы из полимеров и превращении в композиции с полимерным связующим. Однако все эти способы предполагают создание весьма сложных технологических процессов с применением дополнительных материалов в качестве связующих [4].

Применение физической модификации, а именно вибрационной обработки полимерных композиционных материалов, например, армирующих нитей на стадии их пропитки связующим, значительно улучшает прочностные характеристики.

Надмолекулярная структура полимера может также подвергаться изменению при механической его активации. Механоактивация, или механопластикация, позволяет улучшить технологические показатели каучука и резиновых смесей на его основе, а также увеличить скорость вулканизации. Известны работы по проведению модификации синтетического изопренового каучука марки СКИ-3 и бутадиенового каучука марки СКД-Ь путём механоактивации [5]. В результате снижения жёсткости и повышения пластичности смесей на основе этих каучуков не только облегчается их перерабатываемость, но и происходит улучшение упруго-прочностных свойств.

Физическая модификация может осуществляться также посредством совместного применения термообработки и обработки токами высокой частоты, как показано на примере слоистого металлополимерного композиционного материала в работе Яхьяева Х.Ш. [6].

Улучшать физические показатели полимерных материалов, в частности полимерных мембран и волокон, можно путём модификации высокочастотной плазмой пониженного давления [7]. В результате плазменной модификации полимерных мембран изменялись показатель смачиваемости и структура поверхности слоя, улучшались их эксплуатационные характеристики.

К числу основных проблем, возникающих при проведении структурной модификации, можно отнести:

- энергоемкость процесса при длительной выдержке расплава полимера при повышенных температурах и различном давлении;

- необходимость введения новой стадии обработки продукта для преобразования уже сложившейся надмолекулярной структуры материала путем механических воздействий;

- использование дополнительных реагентов для получения возможности управления условиями испарения растворителя или осаждения полимера при получении изделий с заданной структурой из раствора.

1.2 Композитная модификация

Полимерные композиты представляют собой смеси полимеров с неорганическими или органическими модифицирующими добавками определенной геометрии (волокна, чешуйки, шарики и гранулы). Таким образом, они состоят из двух и более компонентов и двух или более фаз. Добавки могут быть непрерывными, как, например, длинные волокна или ленты; такие добавки вводятся в полимер с регулярным геометрическим расположением, и они распространяются по всему размеру изделия. Знакомым примером являются распространенные термореактивные ламинаты на волокнистой основе, которые обычно классифицируются как высококачественные полимерные композиты. С другой стороны, модифицирующие добавки могут быть не-непрерывными (короткими), как, например, короткие волокна (< 3 см длиной), чешуйки, пластинки, шарики

или частицы без определенной формы; они диспергируются в непрерывной матрице. Такие системы обычно основаны на термопластичной матрице и классифицируются как менее высококачественные полимерные композиты, чем их аналоги с непрерывными добавками.

Модифицирующие добавки для полимерных композитов классифицируются по-разному: усиливающие элементы, наполнители или армирующие наполнители. Усиливающие элементы, которые являются значительно более жесткими и прочными, чем полимер, обычно повышают модуль и прочность. Таким образом, модификацию механических свойств можно рассматривать как их первичную функцию, хотя их присутствие может существенно повлиять на тепловое расширение, прозрачность, термическую стабильность и т.д. В композитах, содержащих непрерывные усиливающие элементы, главным образом в термореактивных матрицах, длинные волокна или ленты, будучи уложенными в определенном геометрическом порядке, могут стать главными компонентами композита (в ориентированных композитах они могут составлять до 70 % по объему). В не-непрерывных композитах направленные усиливающие элементы (короткие волокна или чешуйки) расположены в композите в различной ориентации и в различном геометрическом порядке, что диктуется выбранными методами переработки и формования; чаще всего это экструзия или литье под давлением. В этом случае содержание добавок обычно не превышает 30-40 % по объему. Следует заметить, что, однако, существуют промышленные способы приготовления термопластичных композитов с непрерывными ориентированными волокнами, позволяющие получить более высокое содержание волокна для использования в многофункциональных инженерных пластиках [8].

Модификация реактивными газами позволяет привить на поверхность полимера тонкодисперсные порошки металлов. Химически активные группы, сформированные на поверхности полимера в процессе модификации, взаимодействуют с ионами и молекулами поверхностного слоя

металлических порошков. Так, например, в настоящее время коммерчески используется композиционный материал на основе модифицированного реактивными газами
полиэтилена (СВМПЭ) высокой степени полимеризации и порошка карбида титана НС. Сопротивление истиранию такого полимерного материала больше чем у стали в 40 раз [9].

Существует способ получения слоисто-полимерных композитов, содержащих в своём составе глины, модифицированные органическим веществом (органоглины). Для создания полимерных нанокомпозитов на основе органоглин используют слоистые природные неорганические структуры, такие как монтмориллонит, гекторит, вермикулит, каолин, сапонит и др. Размеры неорганических слоев составляют порядка 200 нм в длину и 1 нм в ширину. Таким образом, соотношение линейных размеров частиц глин достаточно велико. Эти слои образуют скопления с зазорами между ними, называемыми прослойками или галереями.

Посредством введения органоглины в полимерную матрицу, удается улучшить термическую стабильность и механические свойства полимеров. Достигается это благодаря объединению комплекса свойств органического (легкость, гибкость, пластичность) и неорганического комплекса свойств (прочность, теплостойкость, химическая устойчивость) [9].

Известны работы, посвященные разработкам полимерных композитов, содержащих в своём составе в качестве модифицирующей добавки переработанную резиновую крошку [10]. Применение резиновой крошки обеспечивает повышение предела прочности при растяжении приблизительно на 20%, однако плотность таких композитов и твёрдость по Шору снижается.

1.3 Химическая модификация

Химическую модификацию определяют как направленное изменение свойств полимеров введением в состав макромолекул малого количества

фрагментов иной природы. Таким образом, реакции полимера с различными низкомолекулярными или высокомолекулярными модифицирующими агентами позволяют создавать на основе существующих природных и синтетических высокомолекулярных соединений материалы с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств [11].

Химическая модификация каучуков может осуществляться как на стадии их синтеза, так и на стадии их переработки в готовые изделия. Модификация на стадии синтеза каучуков осуществляется чаще всего в растворе или в латексе до выделения соответствующего каучука.

Под модификацией каучуков на стадии их переработки понимают процессы, при которых реакционноспособные соединения (модификаторы), будучи введенными в состав резиновой смеси, реагируют с макромолекулами эластомеров с образованием в их структуре небольшого количества функциональных групп, способных в последующем образовывать специфические валентные, межмолекулярные и адсорбционные связи с различными компонентами резины. Если используются модификаторы, склонные к полимеризации или поликонденсации, то в этом случае, помимо отмеченных процессов, в среде эластомера образуется новая фаза полимера-модификатора, что придаёт всей системе в целом микрогетерогенный характер. Как правило, второй вид модифицирующих агентов является наиболее эффективным [12].

Одним из методов придания функциональности полимеру на стадии его синтеза является, например, галлоидирование – воздействие на него галогенирующим агентом, находящимся в газовой фазе или в растворе, как, скажем, в случае жидкофазного бромирования каучуков [13, 14].

Существует широкий спектр работ, посвящённых химической модификации полимеров путем введения в их состав низкомолекулярных соединений, неспособных к полимеризации. Такими соединениями могут служить, например, кремнийорганические соединения, изоцианаты, малеиновый ангидрид, ароматические нитрозосоединения [14].

Самыми ранними в данном направлении были эксперименты по модификации натурального каучука малеиновым ангидридом в присутствии перекисных инициаторов с последующим получением продуктов, стойких к окислению [14, 15]. Данный тип химической модификации используется и в настоящее время. Так, модифицированный малеиновым ангидридом бутилкаучук используется в качестве неотверждающихся герметизирующих композиций повышенной эффективности [16].

Примером модификации ароматическими нитрозосоединениями может служить модификация эластомерных композиций 1,3,5-тринитробензолом (ТНБ) [17]. Материалы на основе модифицированных ТНБ эластомерных композиций демонстрируют сравнительно более высокие физико-механические свойства по сравнению с исхожными, а в случае применения модификатора в композициях на основе хлоропренового каучука повышается эффективность адгезивов типа резина-субстрат.

В литературе известны также исследования по модификации синтетического полиизопрена введением в эластомерную матрицу белковых фрагментов, которые присутствуют в НК, или, в простейшем случае, аминокислот, входящих в состав белков НК [18].

Введение производных адамантана в состав эпоксидных полимеров обеспечивает более высокие технологические и физико-механические свойства готовых изделий на их основе [19].

Присутствие таких функционально-активных соединений, как изоцианаты, в одной из фаз бинарной смеси хлорсульфированного полиэтилена и этиленпропиленового каучука тройного улучшает совместимость данных полимеров [20], а применение диизоцианатов в комплексе с незамещенными лактамами при производстве крупнотоннажных полиолефинов позволяет улучшить такие эксплуатационные характеристики изделий как морозостойкость, адгезия, термостабильность и прочность [21].

Введение в состав полимеров кремнийорганических соединений позволяет улучшить их формуемость, прочностные показатели, а также стабилизировать пластоэластические свойства [22, 23].

Модификация полимеров может также проводиться путем их взаимодействия с олигомерами, а комбинации последних с реакционноспособными соагентами, такими как иитрозо- или эпоксидные соединения, могут служить модифицирующими системами для эластомеров [24].

На стадии переработки полимеров в готовые изделия модификация позволяет улучшить свойства конечного продукта, иногда способствуя при этом лучшему взаимодействию отдельных компонентов полимерного материала.

Так, в работе Чагаева С.В. было установлено, что взаимодействие в системе полимер-наполнитель существенно усиливается при введении в композиционный материал резорциновой смолы, которая улучшает смачиваемость наполнителя и, в частности, применяется в составе композита как адгезионная добавка [25]. В результате значительно улучшаются деформационно-прочностные свойства и долговечность наполненных композиций.

Поверхностная обработка готовых полимерных изделий также является одним из направлений химической модификации и способна изменять такие свойства как ударная прочность, твердость, смачиваемость, проницаемость и т.п. Обработка поверхности полимера может проводиться как непосредственным нанесением реакционноспособного олигомера, такого как эпоксидная смола, в сочетании с армирующими компонентами [26, 27], так и обработкой в низкотемпературной плазме [28].

2. Лабораторный практикум

2.1. Лабораторная работа №1

Использование блокированных полиизоцианатов (БКПИЦ-ДБСП) в качестве модификатора эластомерных композиций

Изготовление модификатора БКПИЦ-ДБСП

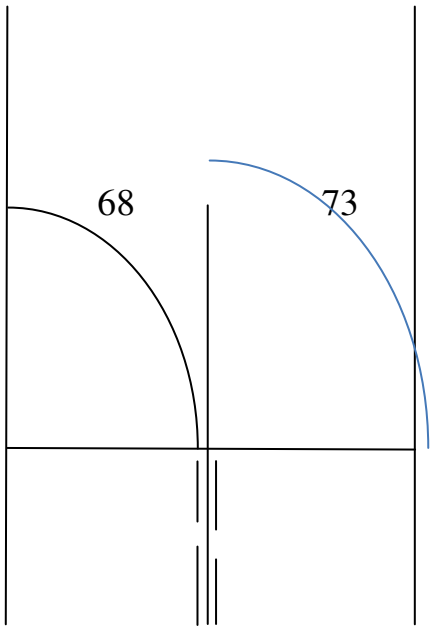
Капролактам $(CH_2)_5$

CO

NH

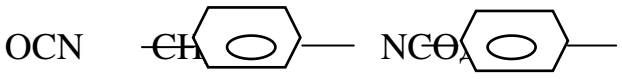
Свойство капролактама: конформизм – изменение структуры цикла (напряженности цикла) в зависимости от соседнего мономера.

капролактам IPPD



Эвтектический сплав капролактама и IPPD (играет роль дисперсионной среды)

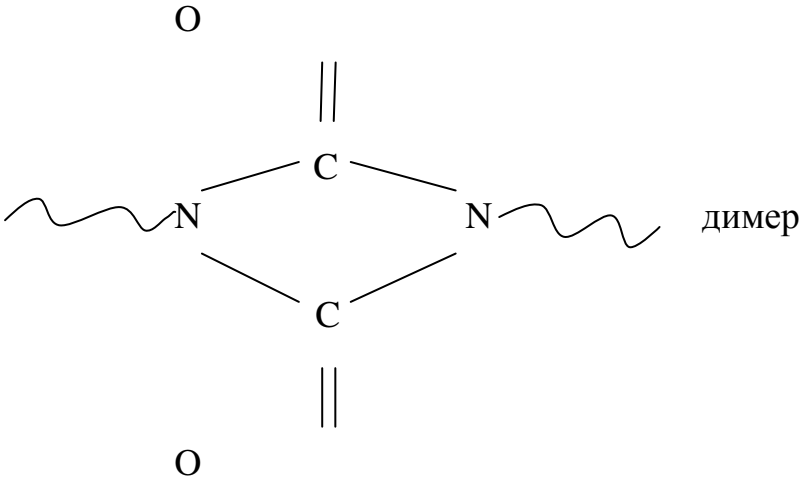
Полиизоцианаты – димеры, тримеры изоцианата.



изоцианат

Изоцианаты – очень активные соединения, легко отрывают Н от органического соединения.

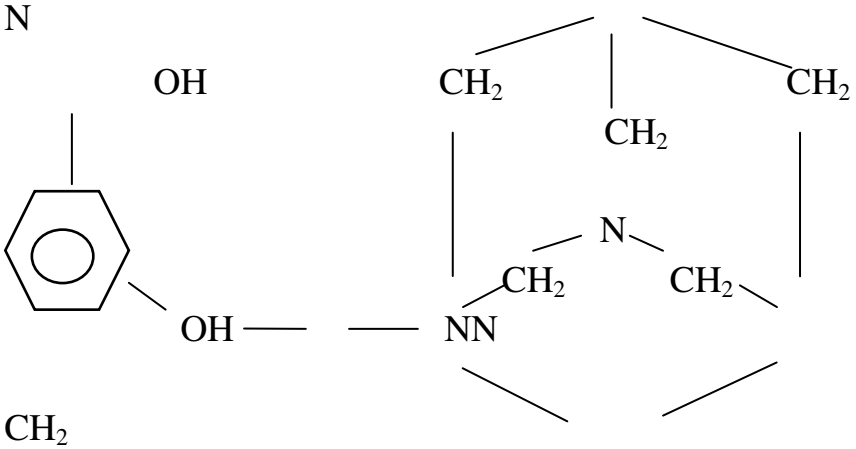
Изоцианаты – жидкие вещества.



димер

Свойство изоцианата – повышает адгезию.

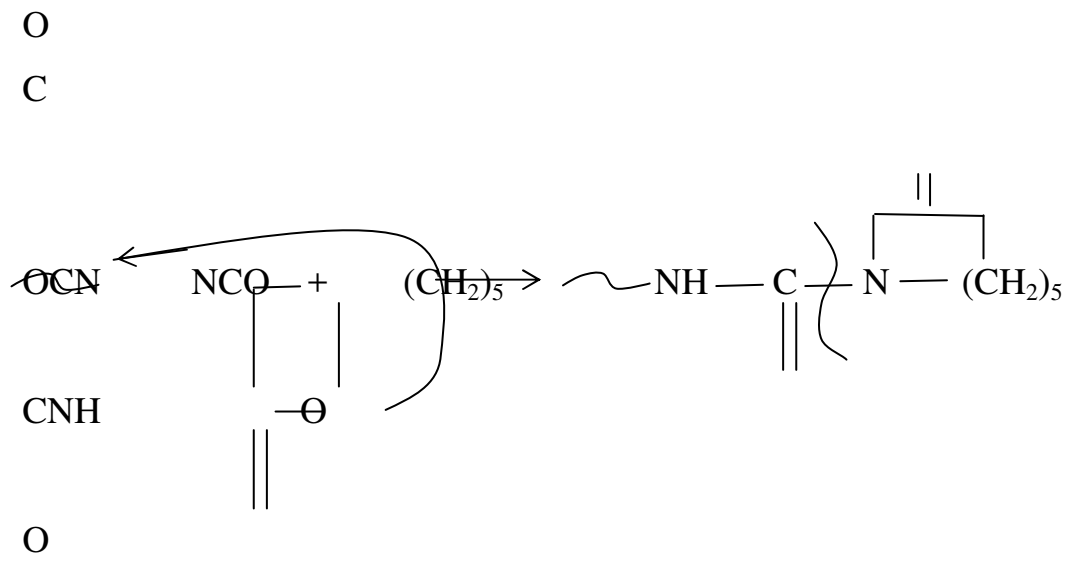
Изоцианаты используются для создания дополнительных связей в области контакта. Для получения прочной связи между синтетическим каучуком и волокном необходима пропитка для повышения адгезии.



резорцин-уротропиновый комплекс (водородно связанный)

Распад комплекса в полимере способствует образованию дополнительных связей.

Т.к. изоцианаты реакционноспособны и могут вызвать подвулканизацию, их блокируют лактамом.



блокированный изоцианат
(линейная структура)

При введении в смесь температура диссоциации комплекса равна температуре вулканизации.

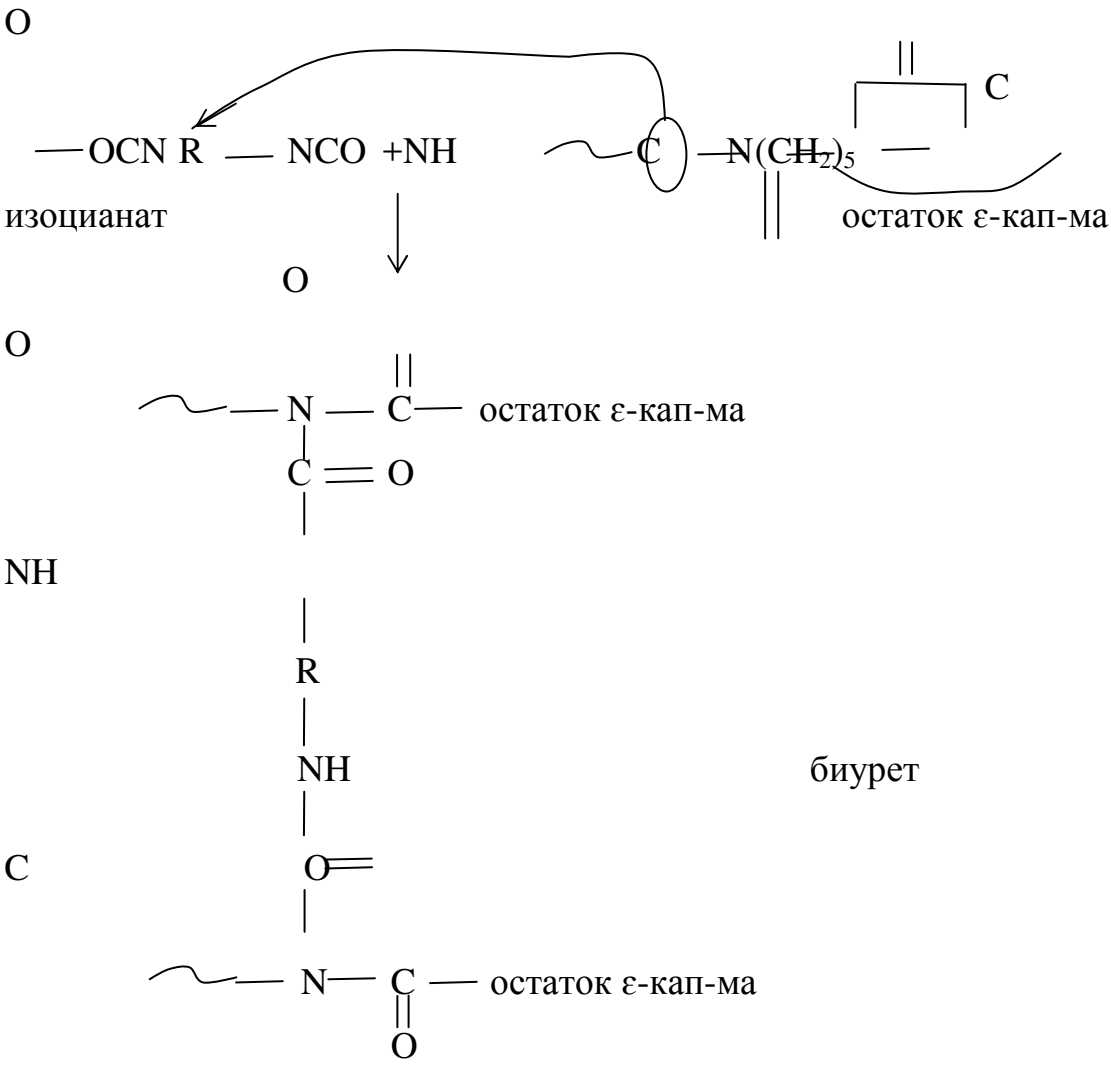
Определяют равенство температуры диссоциации комплекса и температуры вулканизации с помощью ДТА.

145 170

Изоцианат диссоциирует, затем регенерируется, взаимодействуя с образованием сшивок.

На кинетические параметры приготовления смеси (индукционный период) блокированный изоцианат не оказывает влияния.

Связь мочевинного типа способствует образованию биуретовых структур (разветвленных или сшитых).



Биурет образуется при взаимодействии связи мочевинного типа с NCO – группой.

Если в структуре блокированного изоцианата присутствуют биуретовые структуры, то он менее эффективен для адгезионного контакта.

Биуретовые структуры образуются при температуре синтеза выше 90 °C.

Чтобы получить блокированный изоцианат линейной структуры необходимо поддерживать температуру 90 - 100°C.

Для повышения прочности связи каучука с синтетическими волокнами применяют модификаторы: РУ и блокированные полиизоцианаты. БП особенно эффективны при использовании в качестве армирующих материалов эластомерных композиций полиэфирных волокон. Блокирование полиизоцианатов необходимо для предотвращения преждевременной вулканизации. Основные блокирующие агенты – протонодонорные вещества: ε-капролактам, фенол.

Получение БКПИЦ-ДБСП осуществляется в расплаве ε-капролактама. Синтез проводят при относительно высокой температуре (90 °С). Получаются продукты линейного строения. Адипиновая и терефталевые кислоты являются аппретами – веществами, придающими композиции специальные свойства (улучшение смачиваемости волокон модификатором). [29-31].

2.2. Лабораторная работа №2

Модификация каучуков пластизолем ПВХ

Новый технологический прием для получения противостарителей пролонгирующего действия.

Процессы термоокислительного и озонного старения можно существенно замедлить, используя композиционные противостарители пролонгирующего действия.

Композиции, состоящие из эвтектических расплавов противостарителей, обладают меньшей скоростью диффузии, чем ингредиенты их составляющие, введенные в резиновую смесь по отдельности. Например, IPPD, обладая высокой диффузионной активностью, мигрирует на поверхность изделия и в результате десорбции непроизводительно расходуется. Расплав капролактам – IPPD может обладать диффузионной активностью практически на 30 % меньшей активности IPPD.

Доказательством высокой диффузионной активности IPPD, могут служить микрофотографии образцов вулканизатов, хранящихся в нормальных условиях в течение шести месяцев.

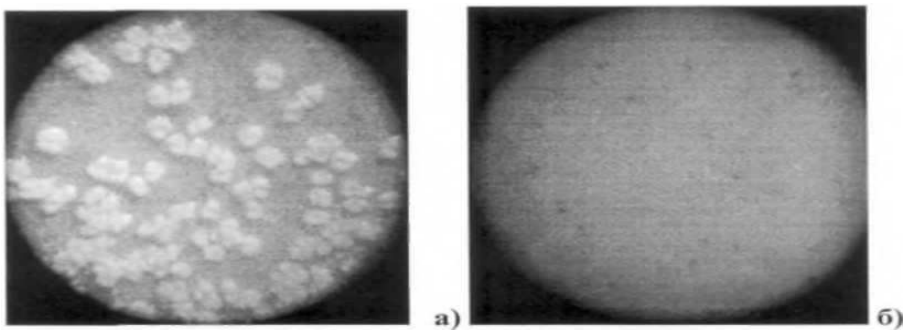


Рис. 1. Микрофотографии образцов вулканизатов

а) образец, содержащий IPPD

б) образец, содержащий эвтектический сплав

В поле зрения оптического микроскопа (МБИ-3) видно, что поверхность вулканизатов, содержащих IPPD, покрыта кристаллическими образованиями. В то же время на поверхности опытных вулканизатов подобного рода образования отсутствуют.

Таким образом, можно констатировать, что значительная часть IPPD мигрирует в поверхностные слои резины, оставляя недостаточно защищенным каучук. Напротив, сравнительно невысокая диффузионная активность композиционного противостарителя способствует в большей мере и на более длительное время защищать объем вулканизата от термоокислительного старения. Подтверждением этих доводов служат экспериментальные данные, из которых следует, что, действительно, КП обладает пролонгирующим действием.

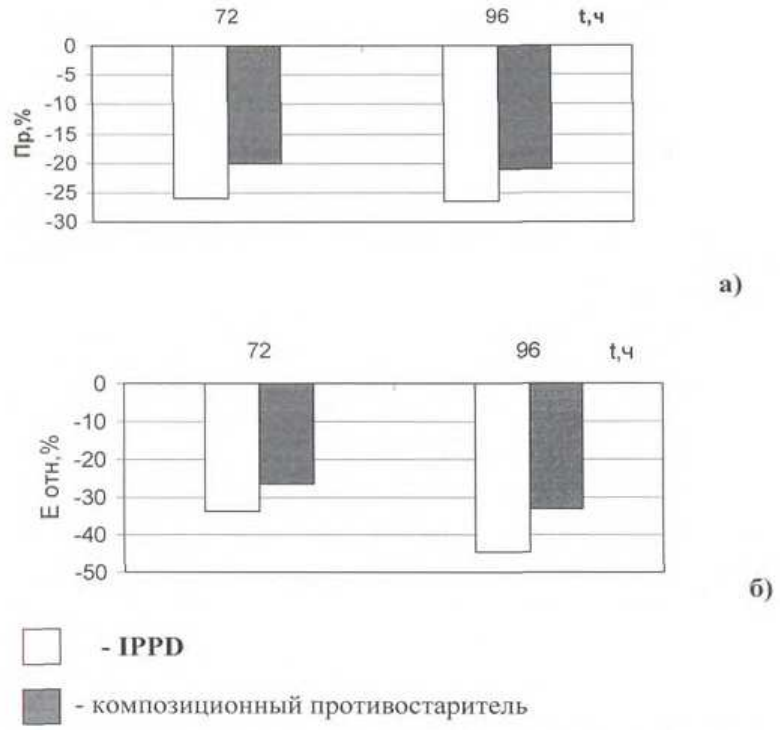


Рис. 2. а) изменение условной прочности при растяжении (Пр, %) и б) относительного удлинения (Еотн, %) вулканизатов резиновой смеси для изготовления каркаса шин радиальной конструкции в процессе термоокислительного старения (t, ч)

Уменьшение диффузионной способности композиционных противостарителей вызвано тем, что они существуют в виде относительно больших по размеру водородно-связанных комплексов. К тому же нельзя исключить стерические затруднения со стороны капсул, в которые заключены противостарители. Так, например, капсулы с оболочкой из коллоидной кремнекислоты, получаемые в процессе приготовления ПРС-1, имеют размеры от нескольких микрон (микрокапсулы) до 1,5 мм. Как следует из снимка, значительная часть микрокапсул агрегирована. Вероятнее всего микрокапсулы будут привносить дополнительный вклад в обеспечение пролонгирующего эффекта: они труднее всего разрушаются под действием сдвиговых напряжений, их миграция в поверхностные слои вулкаиизата затруднена, а самопроизвольная диффузия противостарителей сквозь оболочку – процесс достаточно длительный. Поэтому полимер резины в определенной степени и на длительное время может быть защищен от действия тепла и кислорода.

Как показали исследования, создание жидких композиционных противостарителей и последующее заключение их в капсулу – это не единственный прием для уменьшения диффузионной активности противостарителей. Пролонгирующее действие композиционных противостарителей может увеличено за счет полимерного носителя. В данном случае использовался эмульсионный поливинилхлорид (ПВХ). Приготовление его пластизоля осуществлялось с помощью расплава противостарителей.

Данные экстрагирования свидетельствуют о том, что процесс приготовления пластизоля и последующее его капсулирование коллоидной кремнекислотой в большей степени задерживают противостарители в капсуле, чем в капсуле без ПВХ и, кроме того, косвенно подтверждают, что ПВХ подвергается частичной желатинизации, а не представляет механическую смесь с композиционным противостарителем.

Известно, что ПВХ может оказывать отрицательные действия на упруго-прочностные и динамические свойства вулканизатов из каучуков общего назначения. Поэтому в составе композиционного противостарителя – ПРС-1П, содержание ПВХ не превышало 10 % масс, что не оказывало практически заметного влияние на свойства эластомера даже при дозировке противостарителя равной 2 мас.ч. на 100 мас.ч каучука.

Содержание противостарителей: **IPPD – 2 мас.ч., ацетонанилН – 2 мас.ч., защитный воск – 2 мас.ч.**

Необходимо отметить, что эффект в сохранении прочностных показателей в условиях термоокислителыюго старения достигается при содержании в опытном противостарители всего 0,4 мас.ч. IPPD и такого же количества капролактама, который, в этих условиях старения, является противостарителем превентивного действия.

Объяснить высокую эффективность защитного действия ПРС-1 П при относительно небольшом содержании в нем химических противостарителей можно, принимая во внимание известные морфологические особенности

резин на основе комбинации каучуков. Они заключаются в том, что вследствие несовместимости каучуков на молекулярном уровне их надмолекулярная структура (НС) представлена фазами отдельных каучуков с размерами их частиц от 0,1-0,5 до 5-19 мкм. Столь крупные образования наблюдаются в оптическом микроскопе при использовании метода дифференцированного набухания. Образцы для исследований помещали в бюкс с раствором йода (около 1% последнего использовалось для большей контрастности структуры) в толуоле на 10 мин. В другом бюксе, со спиртом, образцы промывались, выдерживались в течение 2 часов на предметном стекле, после чего их поверхность рассматривалась с помощью микроскопа и фотографировалась. Общим в характере обработанной поверхности исследуемых резин является наличие участков различной оптической плотности, а следовательно, и плотности упаковки макромолекул в НС. Более темные участки на снимках можно считать граничными областями каучуковых частиц с наименее плотной молекулярной упаковкой, где сосредотачивается йод. Относительно мелкие образования, характерные для резин с IPPD (рис. а), укрупняются при использовании ПРС-1 П, а их области раздела становятся более выраженными (рис.б). Можно предположить, что пластизоль ПВХ располагается в виде пленки в граничных областях, созданных фазами каучуков СКИ, СКМС, СКД. Учитывая, что именно эти зоны являются наиболее уязвимыми при действии термоокислительных факторов, тончайшая пленка пластизоля ПВХ должна, в определенной степени, выполнять роль антиоксиданта.

В технологическом процессе приготовления пластизоля ПВХ, прежде всего, необходимо создавать продукт с относительно небольшой вязкостью, а затем, сохранять значения вязкости на протяжении технологического процесса приготовления ПРС-1 П и переработки резиновой смеси. Поэтому приготовление пластизоля целесообразно вести при температуре не превышающей 40С. В противном случае, при более высокой температуре, происходит достаточно глубокая желатинизация ПВХ. При этом продукт в

целом приобретает эластичные свойства, что затрудняет его капсулирование. Кроме того, можно ожидать, что в таком виде он не будет создавать непрерывную пленку в граничных областях, а его распределение в них виде отдельных микрочастиц снизит защитные функции. Первая кривая характеризует изменение вязкости пластизоля при понижении температуры в течение 1 часа испытаний. Затем, после 14 суток хранения при н.у., процедура определения вязкости повторялась с повышением температуры. Исследуемый пластизоль способен сохранить свои реологические свойства после относительно длительного хранении.

Таким образом, для осуществления нового технологического приема получения модификации необходимо создание противостарителя пролонгирующего действия необходимо соблюдать следующие условия получения пластизоля ПВХ:

1. Определить содержание ПВХ в композиционном противостарителе, не оказывающее отрицательного действия на упруго-прочностные свойства вулканизатов.
2. Создать пластизоль ПВХ с относительно невысокой вязкостью (для получения ПРС-1П это 5000 - 8000 Па С по Брукфильду при 40 С).

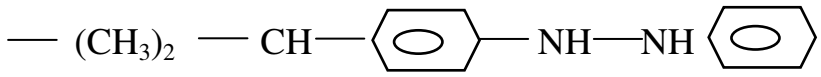
Композиционные противостарители, содержащие ПВХ, обладают пролонгирующим эффектом.

Получение и применение ПД-1

ПД-1 – продукт с основой ПВХ, в качестве желатинирующей группы выступают эфиры фталевой и себациновой кислот.

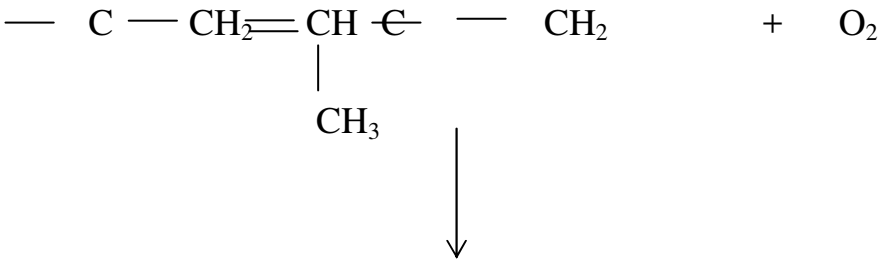
ПВХ пластизоль

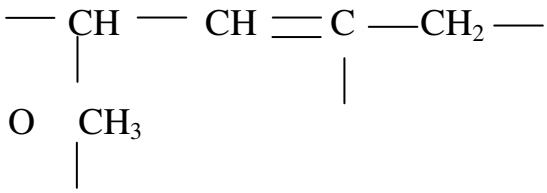
При приготовлении пластизоля пластификатор распределяется в полимере.



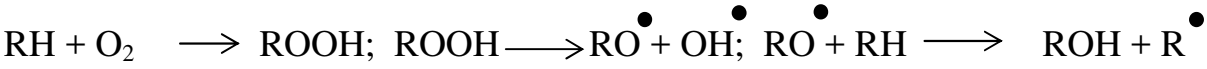
N-изопропил – N-фенил-п-фенилендиамин (IPPD)

Кислород окисляет полимер с образованием гидропероксидов.





OH органическая гидроперекись



Вещества, препятствующие распаду гидроперекисей на радикалы, – противостарители превентивного действия.

Из гидроперекисей образуются нейтральные продукты: спирты, альдегиды, кетоны.

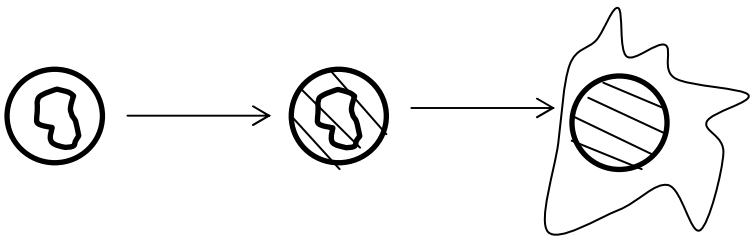
Вещества подавляют радикалы за счет отщепления Н: образуется антиоксидант, который стабилен из-за эффекта сопряжения.

Термоокислительное старение – цепная реакция.

Химическая модификация каучуков пластизолем ПВХ.

Пластизоль ПВХ – сметаноподобная композиция ПВХ с эфирами себациновой и фталевой кислот в качестве пластификаторов.

Пластификатор проникает в поверхностные слои ПВХ (эмульсионный):



Желатинизация – проникновение пластификатора в ПВХ и образование резиноподобной массы при температуре 120 °С.

Пластизоль капсулируют с растворами лактамсодержащих противостарителей.

Резины на основе комбинации каучуков имеют фазовую структуру, значит, не распределяются друг в друге на молекулярном уровне, а лишь на уровне отдельных фазовых частиц.

Пластизоль при введении его в комбинации каучуков распределяется в граничных областях, где неплотная упаковка макромолекул. Он не проникает в частицу каучука.

Термоокислительные процессы протекают в граничных областях, туда проникает кислород, там распределяется пластизоль, создавая пленку с противостарителем.

Т.о. наблюдается пролонгирующее действие противостарителя [32].

Особенность ПВХ – образование пластизолей с расплавами лактамсодержащих противостарителей.

Пластификаторы будучи полярными соединениями хорошо совмещаются с ПВХ.

2.3. Лабораторная работа №3

Получение порошкообразных каучуков с использованием модифицирующих добавок

Химическая модификация порошкообразных каучуков.

Размер частиц: 0,5 – 1.

Красноярский завод производит порошкообразный бутадиен-нитрильный каучук.

Для предотвращения слеживаемости используют: ПВХ, тальк, стеарат Са.

В данном исследовании для химической модификации порошкообразных каучуков использовали лактамсодержащие функциональные вещества, которые являются временными пластификаторами, затем образуют трехмерную пространственную сетку.

Получение порошкообразного каучука БНК на измельчителе роторного типа и обработка его бинарным расплавом: комплексом ε-капролактама с салициловой кислотой.

Пластификаторы должны снижать вязкость и быть нелетучими, понижать температуру стеклования, т.к. высокая температура стеклования обуславливает низкую морозостойкость (полярные каучуки).

Ожидалось, что исследуемый бинарный расплав будет оказывать пластифицирующее действие подобно известным пластификаторам: эфирам фталевой и себациновой кислот.

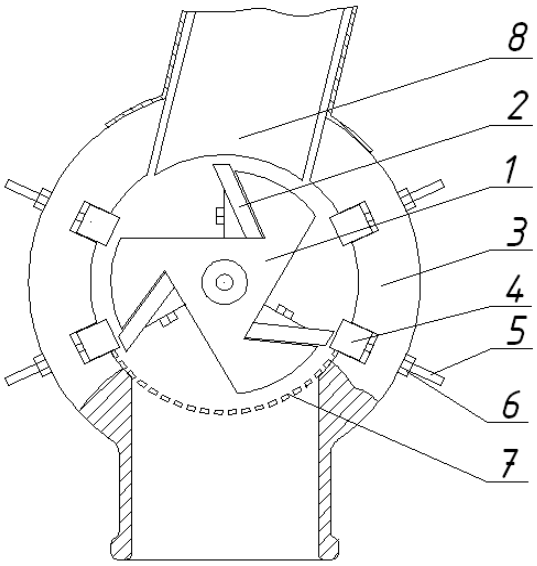


Рис. 3. Схема роторного измельчителя

Основным узлом машины является режущее устройство. Оно представляет собой массивный ротор 1 с тремя закрепленными (плавающими) в нем ножами 2. Ротор вращается от электродвигателя (на рисунке не показан). В корпусе 3 закреплены четыре ножа 4, положение ножей регулируется винтами 5 и фиксируется контргайками 6. Для отсева мелкой фракции в нижней части предусмотрены сменные сита 7. Диаметр отверстий в ситах подбирают в зависимости от требуемого размера получаемой крошки каучука. Так для предварительного измельчения используют сита с размером отверстий 6 мм, а для получения целевой фракции сита с отверстиями размером 3 мм. В верхней части измельчителя смонтирована загрузочная воронка с затвором 8. Для отбора кроши к выходному отверстию прикреплен текстильный мешок.

После помола на ситах производили отсев целевой фракции с размером крошки каучука от 0,7 до 1 мм.

Изготовление АТИ с модифицированной крошкой

Получение асбосмесей на основе порошкообразного каучука.

Асбосмеси используются для производства тормозных колодок.

Колодки бывают: асбестовые, базальтовые, угле- стекловолокнистые, арамидные (кевлар – получают арамидной конденсацией терефталевой кислоты и п-фенилендиамина).

Основа асбосмеси: СФ – фенолформальдегидная смола и БНК (5:1) в качестве связующего.

Концентрат $BaSO_4$ – способствует хорошему распределению асбеста, является инертным наполнителем, не способствует изменению свойств, устойчив во влаге и масле.

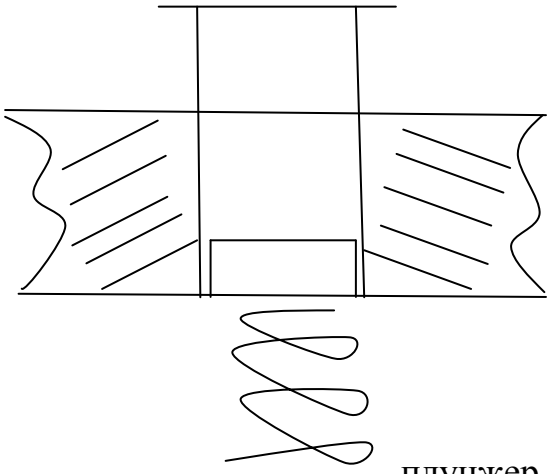
Латунированная стружка, медный порошок – увеличивают износостойкость, коэффициент трения.

Вулканизующая группа – альтакс.

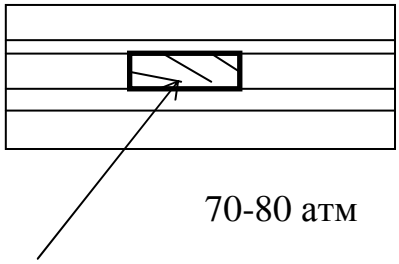
Графит – структурирует, делает поверхность гладкой (заполняет неровности).

Компрессионное формование.

Для порошка подходит



Для порошка не подходит



Модификация крошки каучука позволяет не только предотвратить антиагломерацию, но и способствует улучшению реологических свойств, что делает возможным его использование в производстве фрикционных асбестотехнических изделий.

Рецептура смеси для асбестотехнических изделий приведена в таблице 1.

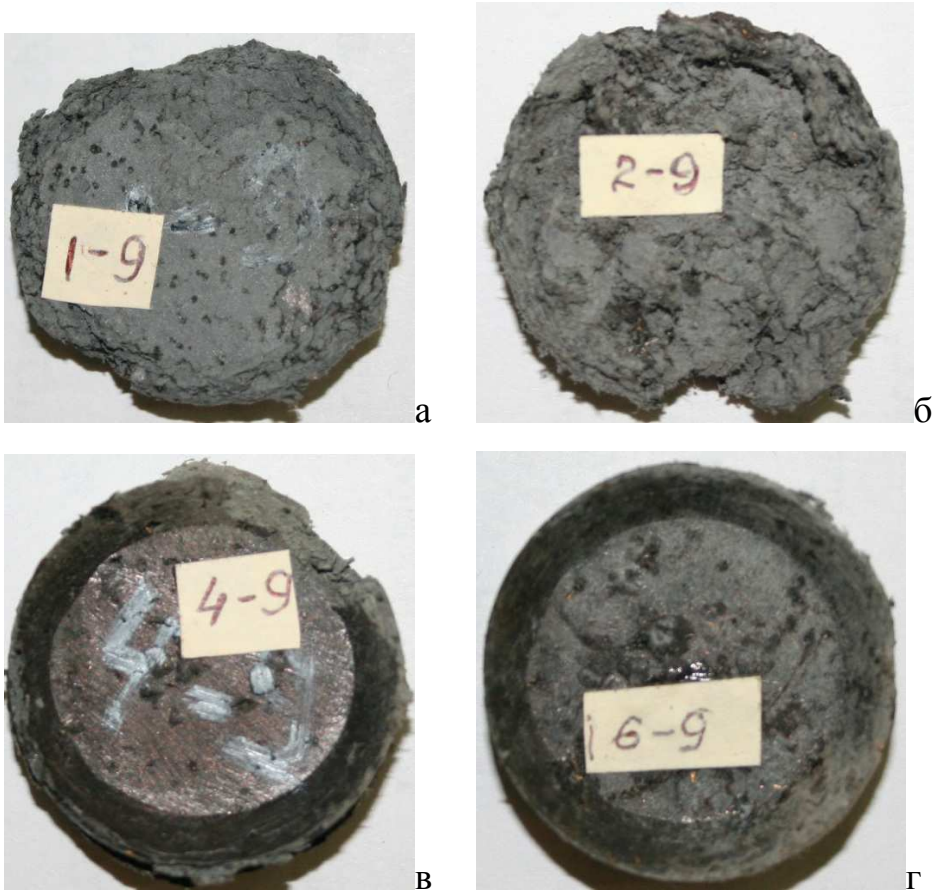
Таблица 1 – Рецепт асбестовой смеси

Наименование ингредиента	Составы, массовые проценты, %			
	1-9	2-9	4-9	6-9
Крошка БНКС-28АМН (I)	14,9	-	4,32	-

Крошка БНКС-28АМН (II)	-	14,9	-	4,32
Смола СФ-342	-	-	11,28	11,28
Концентрат баритовый	16,3	16,3	16,3	16,3
Асбест А-6-50	35,0	35,0	35,0	35,0
Глинозем	9,4	9,4	9,4	9,4
Порошок медный	12,5	12,5	12,5	12,5
Стружка латунная	4,8	4,8	4,8	4,8
Графит аморфный	2,9	2,9	2,9	2,9
2-меркаптобензтиазол (Каптакс)	0,4	0,4	0,4	0,4
Оксид цинка	2,4	2,4	2,4	2,4
Стеариновая кислота техническая	0,7	0,7	0,7	0,7
Сера молотая	0,7	0,7	-	-
ИТОГО:	100,0	100,0	100,0	100,0

Как показали испытания, непосредственное использование одного лишь порошкообразного каучука без смолы СФ-342 приводит к получению образцов с низкими физико-механическими показателями (рисунок 4 а, б).

В случае применения необработанной крошки каучука совместно со смолой СФ-342 в образце наблюдаются включения крошки каучука (рисунок 4 в). Это может являться следствием относительно высокой вязкости каучука при температуре изготовления изделий.



а б в г

Рис. 4. Образцы асбестовых изделий

а – состав 1-9; б – состав 2-9; в – состав 4-9; г – состав 6-9

Может представить интерес комбинация смолы СФ-342 и крошки БНКС-28АМН обработанной лактолами, так как в этом случае достигается однородность и монолитность образца (рисунок 4 г). Образцы с обработанной крошкой характеризуются близкими по ФМИ с серийными асбестотехническими изделиями, но обладают большей стабильностью коэффициента трения при повышенных температурах испытания (от 400 до 450 ºС).

2.4. Приготовление объектов лабораторных работ и методы испытаний

1. Приготовление резиновых смесей и вулканизатов, содержащих наполнители в соответствии с заданием.

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

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

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

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

6. Определение вязкости резиновых смесей по Муни.

7. Анализ полученных результатов и построение графических зависимостей.

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

Расход резиновых смесей на приготовление:

- пластин для определения физико-механических показателей при растяжении **- по 50 г** каждой резиновой смеси (при плотности 1,00±0,3 г/см^3);
- образцов для определения динамической выносливости и теплообразование при многократном сжатии – **по 10 г** каждой резиновой смеси (при плотности 1,00±0,3 г/см^3);
- образцов для определения истираемости – **по 5 г** каждой резиновой смеси (при плотности 1,00±0,3 г/см^3);
- образцов для определения твердости – **по 15 г** каждой резиновой смеси (при плотности 1,00±0,3 г/см^3);
- образцов для определения вязкости по Муни – **по 25 -30 г** каждой резиновой смеси (при плотности 1,00±0,3 г/см^3).

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

2.5. Определение физико-механических показателей вулканизатов

Материалы, инструмент и оборудование:

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

Штанцевый нож (рис. 5). Для вырубания образцов из резиновых пластин применяются штанцевые ножи. Они должны иметь параллельные, остро заточенные под определенным углом лезвия. Расстояние между режущими кромками необходимо замерять с точностью до 0,01 мм. Ножи предохраняют от затупления, подкладывая при вырубке образцов резинотканевые листы, паронит или картон. Ширину вырубного ножа проверяют, применяя контрольные концевые плоскопараллельные плитки.

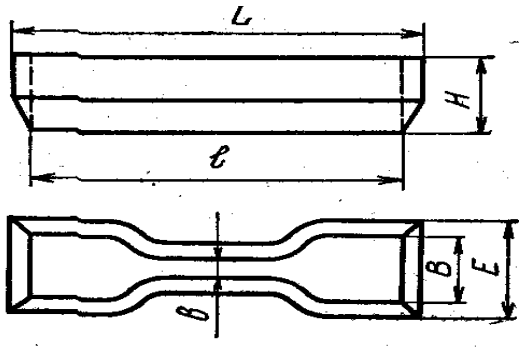


Рис. 5. Штанцевый нож:
L – длина; H – высота; E – ширина; l – длина; B – ширина концов образца; b – ширина рабочего участка образца

Разрывная машина

Испытания резин на растяжение осуществляются на разрывных машинах, рисунок 6.

Рис. 6. Разрывная машина «Shimadzu»

Подготовка образцов

Образцы вырубают из пластин резины толщиной 2 ± 0,3 мм или 1 ± 0,2 мм. Пластины можно изготавливать различными способами, но наилучшим является вулканизация в хромированных пресс-формах. Образцы представляют собой двусторонние лопатки (рис. 7).

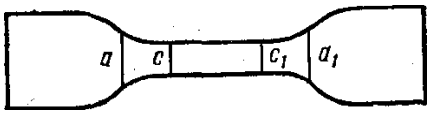


Рис. 7. Образец для испытания резины на разрыв

Такая форма обеспечивает надежное закрепление образцов в зажимах разрывной машины и разрушение на рабочем участке c-c_1 в зоне однородной деформации.

Перед испытанием необходимо осмотреть образцы, измерить, промаркировать и снабдить паспортами для записи результатов испытаний. Метки рабочего участка c-c_1 и наружные метки a-a_1 наносят специальной контрастной краской с помощью штампов.

Длина рабочего участка стандартной лопатки 25 мм, длина участка a-a_1 равна 50 мм. Толщину образцов измеряют контактным микрометром. Толщина рабочего участка образца может колебаться в пределах 0,1 мм. Параллельно испытуемые образцы могут отличаться по толщине не более чем на 25% от минимального значения. Ширина рабочего участка образца-лопатки соответствует ширине вырубного ножа и может быть равной 6,5 ± 0,3 мм или 3,2 ± 0,2 мм при одинаковых остальных размерах. ГОСТом предусматривается также применение образцов меньших размеров. Образцы, ширина рабочего участка которых составляет 3,2 мм, используют в том случае, когда разрушение происходит вне зоны рабочего участка. Это явление характерно для ненаполненых резин на основе НК и СКИ-3. Если испытания образцов с рабочим участком малой ширины положительных результатов не дают, а переход к образцам других типов невозможен, то необходимо снизить концентрацию напряжений в зоне зажима.

Проведение испытания

Перед испытанием проверяют исправность разрывной машины, скорость движения нижнего зажима, точность установки стрелок на нуль. Образец закрепляют в зажимах строго по меткам a-a_1 так, чтобы большая ось образца совпадала с направлением растяжения. Приводят в действие механизм растяжения, фиксируя нагрузки, соответствующие заданным удлинениям 100, 200, 300% и т.д.

После разрыва образца записывают значение нагрузки, соответствующее положению неподвижной стрелки, и значение удлинения

по шкале удлинений. Точность замеров в значительной степени зависит от навыка студента. В процессе растяжения образца необходимо перемещать указатели шкалы удлинений соответственно перемещению меток. При фиксировании значений любых показателей глаза должны находиться на одном уровне с делением шкалы. При разрыве образца вне рабочего участка результаты испытания не учитываются.

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

Оформление результатов

Пользуясь расчетными формулами, вычисляют значения следующих показателей.

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

$$\sigma_p = P_p / S_o (МПа); \sigma_\varepsilon = P_\varepsilon / S_o (МПа),$$

где P_p и $P_{\varepsilon\, m}$ – нагрузки, соответствующие удлинению в момент разрыва и заданному удлинению, Н (кгс); $S_o = b_o/h_o$ – первоначальное сечение образца, мм^2 (см^2); b_o – первоначальная ширина образца, мм (см); h_0 – первоначальная толщина образца, мм (см).

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

$$\varepsilon_{отн} = \frac{\ell_p - \ell_0}{\ell_0} \times 100,$$

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

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

$$\varepsilon_{ост} = \frac{\ell_{отд} - \ell_0}{\ell_0} \times 100\,,$$

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

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

Исходные данные, результаты замеров и расчетов заносят в протокол испытаний (см. образец таблица 2).

Таблица 2

Физико-механические показатели резин

Шифр смеси	*Номер образца*	*Толщина, мм*	*Площадь сечения, см³*	*Нагрузка при 300% удлинении, кгс*	*Нагрузка при разрыве, кгс*	*Условное напряжение при 300% удлинении, МПа*	*Условная прочность при растяжении, МПа*	*Относительное удлинение при разрыве, %*	*Относительное остаточное удлинение после разрыва, %*
		h_0,мм	S_0,см³	P_{300},кгс	$P_р$,кгс	σ_{300}, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_{отн}$,%	$\varepsilon_{ост}$, %
	1								
	2								
	3								
	4								
	5								
Среднее	-	-	-	-	-	+	+	+	+

2.6. Определение твердости резин

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

Оборудование и материалы

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

Подготовка к испытанию

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

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

Проведение испытания

✓ Образец помещают на ровную металлическую или стеклянную поверхность и ставят на неготвердомер так, чтобы рабочая поверхность твердомера полностью соприкасалась с поверхностью образца и расстояние от края образца составляло не менее 10 мм. Нажимают рукой на прибор. Усилие при нажиме должно быть небольшим, но достаточным для создания контакта поверхностей. По истечении трех секунд записывают показания прибора по шкале.

✓ Каждый образец испытывают не менее чем в трех точках и выводят среднее из этих показаний прибора в условных делениях шкалы. Результаты испытаний представляют в виде таблицы (образец оформления см. табл.3.)

Таблица 3

Твердость резин

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

2.7. Испытания резин на многократное растяжение при постоянной максимальной деформации

Материалы, инструменты, оборудование

Пластины резиновые вулканизованные. Секундомер. Микрометр. Штамп. Штанцевый нож. Вырубной пресс. Машина МРС-2 (рис. 8).

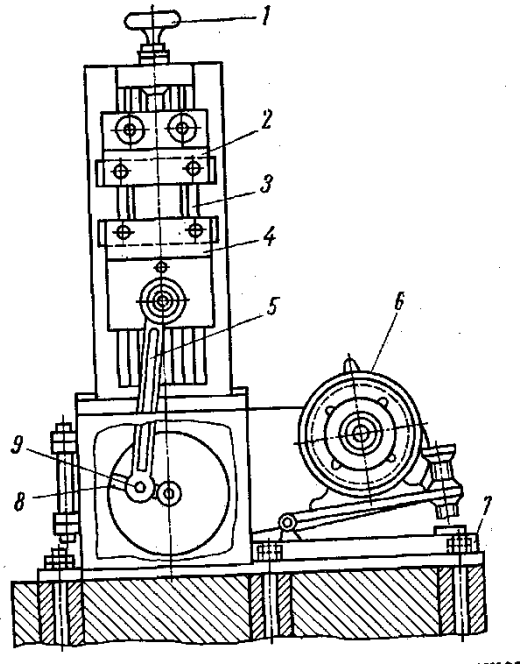


Рис. 8. Машина МРС-2 для испытания на многократное растяжение и сжатие:

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

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

ступени шкивов на другую. Испытания проводят при постоянной частоте деформации 250 или 500 цикл/мин.

Подготовка образцов и проведение испытания

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

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

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

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

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

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

Растяжение рабочего участка ($2\varepsilon_0$), % 50 75 100 125 150 200

Ход нижнего зажима ($2R_{кр}$), мм.	*22*	*32*	*41*	*53*	*64*	*89*

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

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

при $\varepsilon_{ст}$>0

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

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

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

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

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

Оформление результатов

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

$$N = n \cdot t,$$

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

За результаты принимается среднее арифметическое не менее 12 значений, при этом отмечают пределы измерения показателей и условия испытания: температуру, амплитуду деформации и ее частоту. Результаты испытаний представляют в виде таблицы (см. образец таблица 4).

Таблица 4

Динамическая выносливость резины при многократном растяжении

Шифр резины	Номер образца	Частота деформации (n), цикл/мин	Дата и время начала испытания	Дата и время окончания испытания образцов	Продолжительность испытания (t), мин	Динамическая выносливость (N), тыс. цикл
	1	250				
	2					
	……					
	11					
	12					
Среднее значение N						

2.8. Определение теплообразования

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

Оборудование и материалы

Цилиндрические образцы вулканизованной резины диаметром 18 мм и высотой 25 мм. Образцы готовят вулканизацией в специальных пресс-формах. На поверхности образцов не должно быть трещин, пор и других дефектов. Штангенциркуль. Твердомер. Секундомер. Машина ММС-1типа флексометра Гудрича (рис. 9).

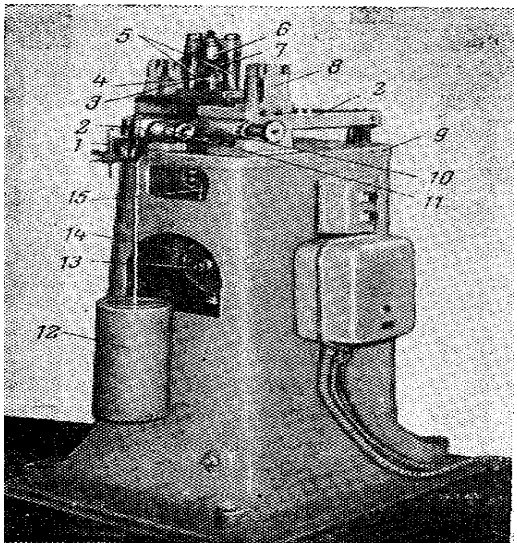


Рис. 9. Машина ММС-1:

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

Основной частью машины является коромысло 2, с помощью которого создается нагрузка на образец. Коромысло своей средней частью опирается на призму. На концах коромысла подвешены уравновешивающие грузы 12. Арретирующее устройство 10 позволяет закрепить коромысло в неподвижном состоянии в момент пуска. Равновесие коромысла устанавливается с помощью указателя со стрелкой 1.

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

Проведение испытания

✓ Измерить с помощью штангенциркуля высоту образцов.

✓ Перед началом испытаний переместить нижнюю площадку 4 в крайнее нижнее положение с помощью микрометрического винта 11, имеющего маховичок с лимбом. Верхнюю площадку 6 переместить в крайнее верхнее положение, вращая диск 14. Максимальное расстояние между площадками должно быть равно 25 мм, оно проверяется с помощью металлического шаблона.

✓ Установить ход верхней траверсы перемещением оси шатуна. Обычно ход верхней траверсы равен 5 мм. При этом амплитуда сжатия образца составляет 10 % от его первоначальной высоты.

✓ Установить образец между площадками и закрепить его с помощью гайки, расположенной на верхней площадке так, чтобы образец не проскальзывал между площадками. Гайку зафиксировать контргайкой.

✓ На дальний конец коромысла помещают дополнительные грузы, создающие необходимую сжимающую нагрузку на образец 7. Сжимающую нагрузку на образец при испытании рекомендуется выбирать в соответствии с твердостью образцов:

Твердость	*65*	*55-65*	*40-45*
Удельная нагрузка, МПа (кгс/см^2)	*0,8 (8)*	*0,6 (6)*	*0,4 (4)*

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

✓ При определении *теплообразования* в ходе испытания с помощью «пятачковой» термопары, установленной в основании нижней площадки, фиксируется температура основания образца через 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 и 25 мин после пуска машины. При определении *динамического модуля*

испытания рекомендуется проводить в течение 40 мин. За это время практически достигается тепловое равновесие и устанавливается постоянная температура образца. При определении *динамической выносливости* рекомендуется проводить испытания образцов (не менее 6) до разрушения.

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

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

Оформление результатов

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

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

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

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

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

$$E = P / \varepsilon_{сж},$$

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

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

$$\varepsilon_{сж} = \Delta H / h_0$$

Общее сжатие образца (ΔH) в конце испытания равно:

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

где Δh_0 – первоначальное сжатие образца равное ходу верхней траверсы:

$$\mathbf{\Delta h_0} = \frac{2\varepsilon_0 h_0}{100},$$

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

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

$$\mathbf{N = t/ \omega},$$

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

Результаты испытаний образцов исследуемых резин оформляются в виде таблицы (образец таблица 5).

Таблица 5
Результаты испытаний резин на машине ММС-1

Показатели	Шифр резины (см. таблицу с рецептом)			
Высота образца, мм:				
первоначальная				
после испытания				
Остаточное сжатие, %				
Температура основания образца, °С через:				
1 мин				
2 …				
25 мин				
Дополнительное сжатие образца, мм				
Общая величина сжатия, мм				
Динамический модуль, МПа				

2.9. Определение истираемости резин

Материалы и оборудование

Образцы испытуемой резины, полученные вулканизацией в специальной пресс-форме. Весы аналитические. Истирающий материал –

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

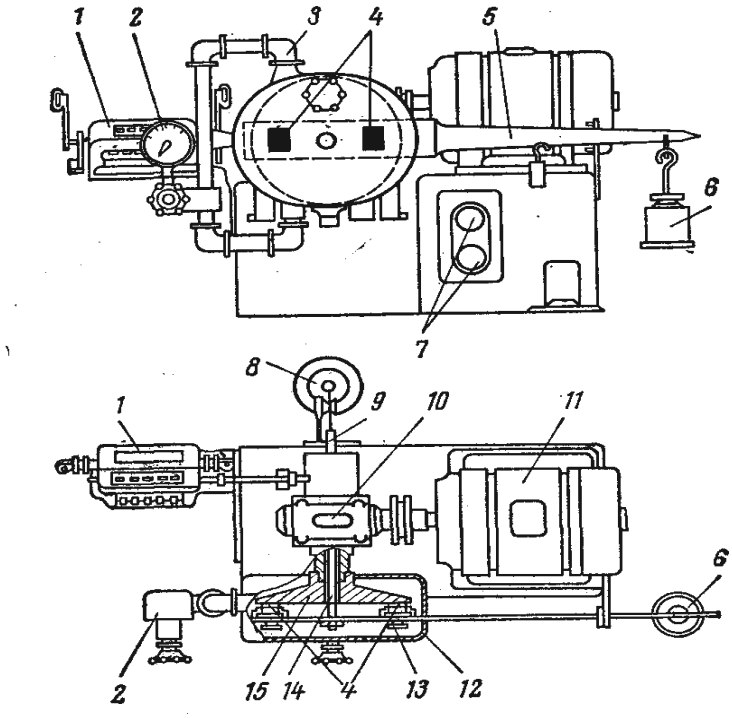


Рис.10. Схема машины МИ-2:

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

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

Подготовка образцов и проведение испытания

✓ Образцы для испытания (рис. 11) имеют истирающуюся поверхность в форме квадрата со стороной 20 мм. Истирающаяся часть, выступающая над рамкой держателя, должна иметь высоту 3,5 мм. Образцы после вулканизации должны быть выдержаны не менее чем 8 ч. На поверхности образцов не должно быть трещин, пор, раковин или других дефектов.

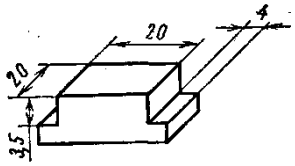


Рис. 11. Образец для определения сопротивления резины истиранию

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

✓ Перед испытанием образцы притирают к шкурке до снятия наружной пленки со всей рабочей поверхности. Затем их вынимают из держателя, предварительно отметив карандашом их положение в рамках, очищают от пыли и бахромки, взвешивают с точностью до 0,001 г. Взвешенные образцы снова закрепляют в рамки в том же положении как при притирке и устанавливают держатель на машину. Подвешивают прижимной груз массой 2,6 кг. На счетчике устанавливают необходимое число оборотов (продолжительность испытания должна обеспечить не менее 10% потери массы образца, т.е. не менее 0,05 г). Включают мотор и производят истирание. В ходе испытания устанавливают необходимый уравновешивающий груз и при необходимости производят изменение массы уравновешивающего груза (примерно через каждые 60 с). Среднее значение массы уравновешивающего груза в течение всего испытания вносят в протокол испытаний. Отключение машины производится автоматически

после прохождения заданного числа оборотов. По окончании истирания образцы извлекают из рамки, очищают и взвешивают.

Оформление результатов

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

Истираемость (в $м^3$/ТДж) вычисляют по формуле:

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

где ΔV – убыль объема резины двух испытуемых образцов в $м^3$.

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

где m_1 – масса двух образцов до испытания, кг; m_2 – масса двух образцов после испытания, кг; ρ – плотность резины, кг/$м^3$.

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

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

$$\mathbf{A = 2\pi nR\,(P_1 + P_2)},$$

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

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

P_2 – постоянная прибора (разность массы плеча рычага, определяемая без образцов и прижимного груза), Н (1,21 Н). Постоянная машины P_2 определяется по схеме, приведенной на рисунке 12.

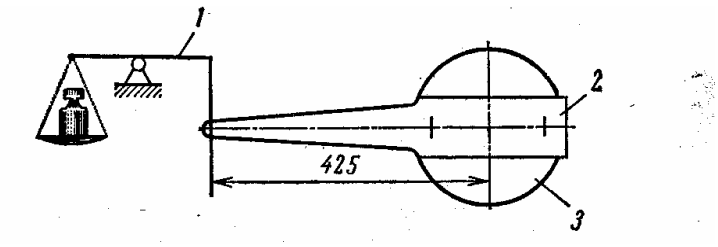


Рис. 12. Схема определения «постоянной» машины:
1 – весы для уравновешивания разности масс плеч рычага в точке подвеса груза; 2 – держатель образцов; 3 – диск машины

Данные испытаний вносятся в таблицу (образец см. таблицу 6).

Таблица 6

Результаты испытаний резин на машине МИ-2

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

2.10. Определение плотности резин

Оборудование, инструменты, материалы

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

Описание лабораторной установки

Схема устройства весов ПВМ-3 представлена на рисунке 13.

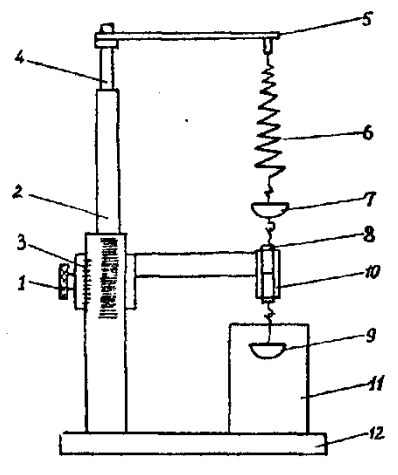


Рис. 13. Схема устройства весов ПВМ-3
1 – кремальера; 2 – стойка; 3 – шкала с нониусом; 4 – стержень; 5 – кронштейн; 6 – пружина; 7, 9 – чашки; 8 – стерженёк; 10 – стеклянный цилиндр; 11 – стеклянный стержень; 12 – подставка

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

Подготовка образцов и проведение испытания

Из вулканизованных пластин толщиной $2 \pm 0{,}3$ мм вырезают образцы. Они должны быть без пор, пузырей и наружных повреждений. Для обезжиривания и удаления пузырьков воздуха с поверхности образца его на 2-3 с помещают в бюкс с этиловым спиртом, а затем в бюкс с дистиллированной водой. Число образцов каждой резины должно быть не менее трех.

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

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

Плотность (ρ) в г/см^3 вычисляют с точностью до 0,01 по формуле:

$$\rho = \frac{G_в - G_0}{G_в - G_ж} \times \rho_0,$$

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

$G_в$ – отсчет по шкале весов при взвешивании образца в воздухе;

$G_ж$ – отсчет по шкале весов при взвешивании образца в жидкости;

ρ_0 – плотность воды или спирта при 20 °С. (ρ_{H_2O} = 1,000(ρ_{H_2O} = 1,0 г/см^3 г/см^3, $\rho_{спирт}$ = 0,789 г/см^3)

Данные испытаний заносят в таблицу (см. образец таблицу 7).

Таблица 7

Практическая плотность резин

Шифр образца	№	G_0	$G_в$	$G_ж$	ρ, г/см^3
	1				
	2				
	3				
Среднее					+

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

2.11. Определение вязкости резиновых смесей

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

Оборудование, инструменты, материалы

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

Описание лабораторной установки

Сдвиговой дисковый ротационный пластометр (называемый вискозиметром Муни) (рис. 14) состоит из испытательной камеры (7, 4 – соответственно правая и левая её части) с ротором 6, правой 8 и левой 3 нагревательных камер и привода 9, закрывающего устройства, распределительного щита с электрооборудованием и записывающего устройства 1. Испытательная камера закрывается с помощью пневматического затвора, в левую часть камеры вставляется ротор. Правая часть испытательной камеры крепится на горизонтальном валу, который вращается от электродвигателя через клиноременную передачу и червячную пару. При закрывании камеры правая её часть соединяется с левой посредством двух захватывающих штифтов. Обе части испытательной камеры находятся соответственно в двух нагревательных камерах, температура в которых регулируется с помощью трансформатора и электронной системы регулирования температуры. Контроль температуры осуществляется термометрами. Благодаря вращению камеры 8 при испытании образца, на неподвижном роторе создается момент, который передается на малоинерционный механизм измерения крутящего момента.

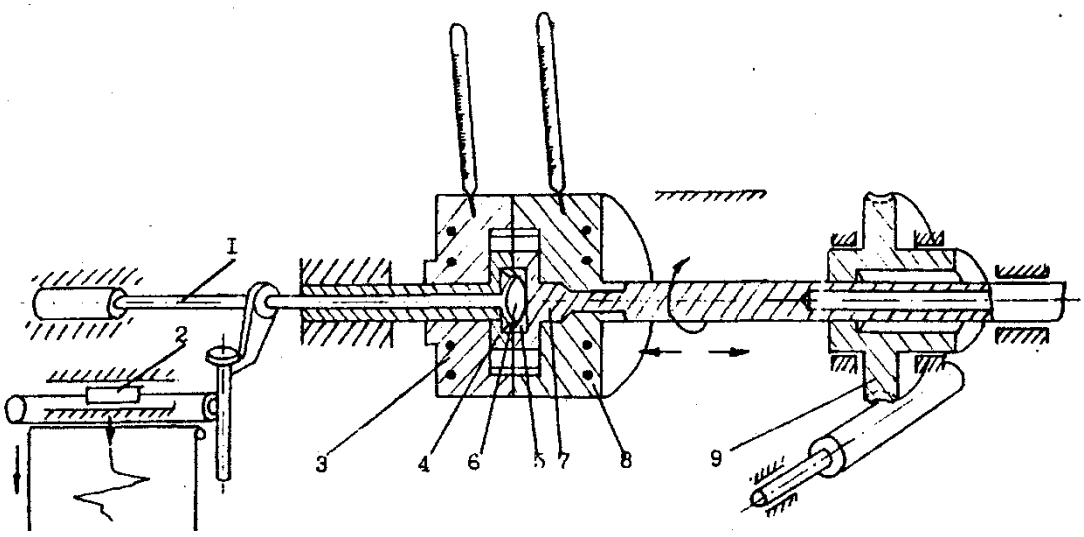


Рис. 14. Схема сдвигового дискового вискозиметра Муни:
1 - записывающее устройство; 2 - торсионный стержень; 3 - левая нагревательная камера; 4, 7 - испытательная камера; 5 - образец ; 6 - ротор; 8 - правая нагревательная камера; 9 - привод

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

Подготовка образцов и пластометра Муни к работе

Резиновые смеси развальцовывают до получения пластин необходимой толщины. Образец для испытаний должен состоять из двух дисков диаметром 45-50 мм, общей толщиной 6-8 мм и общей массой 25 г. Один из дисков должен иметь отверстие диаметром 10-12 мм для оси ротора. Диски вырезают вырубными ножами из пластин резиновой смеси. При этом вырубаемые образцы должны сохранять свою монолитность и в них не должно быть посторонних включений. При заготовке образцов можно

использовать более тонкие пластины и накладывать их друг на друга для достижения требуемой высоты образца.

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

Испытания образцов исследуемых резиновых смесей

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

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

Обработка и оформление результатов

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение вязкости, определенной по истечении 4 мин с момента начала вращения

ротора, двух образцов. Образцы при этом не должны отличаться друг от друга более чем на 5%.

Характерная кривая, получаемая при определении вязкости исследуемых резиновых смесей, представлена на рисунке 15.

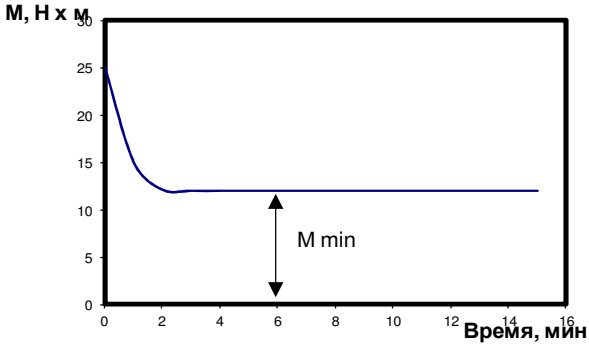


Рис. 15. Зависимость момента сопротивления деформации (М) сдвига от продолжительности испытания

Пример записи результатов определения вязкости 35М1+4(100 °С), где 35М – значение вязкости в ед.Муни, 1 – продолжительность прогрева (1 мин), 4 – время вращения ротора (4 мин), 100 °С – температура испытания.

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

3. Темы практических занятий

1. Модификация бентонитов лактамсодержащими расплавами (МБЛР) с последующей модификацией этими продуктами фторкаучука СКФ-26.
2. Модификация активных марок технического углерода блокированными полиизоцианатами (МТУБПИЦ) с последующей модификацией этими продуктами фторкаучука СКФ-26.

Модификация в переводе с французского – «видоизменение». Что касается модификации бентонитов (в основном это будут бентониты казахстанского и азербайджанского месторождений), то она определяется строением бентонитов – алюмосиликат (глина) имеет ячеистую структуру.

Об этом необходимо почитать в ранних наших публикациях, например, в статье «Бентонитовая композиция в качестве противостарителя пролонгирующего действия» авторов А.Ф. Пучков, М.П. Спиридонова и др. в журнале Известия ВолгГТУ, №5, 2020, с.75. [29] там же показано, как ячеистая структура бентонита способна аккумулировать лактамсодержащий расплав. Проникая в поры и мезопоры бентонита некоторые лактамсодержащие расплавы способствуют протеканию химических реакций непосредственно в порах бентонита. Об этом достаточно убедительно свидетельствуют опыты, опубликованные в статье «Композиций природных магний- и алюмосиликатов с лактамсодержащими расплавами в качестве технических добавок к резинам на основе каучука СКФ-28» авторов А.Ф. Пучков, М.П. Спиридонова и др. в журнале Известия ВолгГТУ, №5, 2020, с.70 [30]. В этой статье также показана возможность усиления вулканизатов каучука СКФ-26 модифицированного бентонита курганского месторождения. Подобная модификация, выраженная, как это следует из приведенной схемы в статье [30], некоторым изменениям винилиденфторидного звена, приводит к возникновению хемосорбционных связей на наночастицах бентонита, что, в целом, выражается в образовании пространственной сетчатой структуры.

Таким образом, есть вполне определенный ответ на вопрос, почему именно бентонит, при его оригинальной модификации, может явиться активным наполнителм, а продукты реауций, произошедших в ячейках способны оказать модифицирующее действие на молекулы каучука.

В случае изучения возможности усиления СКФ-26 техническим углеродом (ТУ) термин модификация в наибольшей степени приемлем. Это следует из сравнения эластомерных композиций большинства углеводородных каучуков с ТУ и композиций фторкачуков с ТУ. Адсорбция углеводородной макромолекулы на поверхности частиц углерода, как вполне совместимых систем, ожидаема.

В области контакта этих систем, кроме ван-дер-вальсовского взаимодействия при определенных условиях, возможно протекание хемосорбционных явлений. Например, в системе с СКФ-26, «близкий» контакт трудно ожидаем, так как в большинстве фторкауков углеводородная составляющая – это лишь относительно небольшая часть макромолекулы, в частности, -CH_2- группы винилиденфторидного звена, практически, полностью перфторированным сополимерном звене СКФ-26:

-(CH_2-CF_2)-(CF_2-CF)-CF_3.

Поэтому модификация частиц поверхности частиц ТУ.

В литературных источниках, можно найти лишь единичные работы о модификации ТУ. К тому же в последнее время за рубежом появились аналоги СКФ-26 – это, в основном, каучуки, выпускаемые фирмой «Вайтон» с относительно высокими прочностными свойствами. Их вулканизаты с условной прочностью при разрыве 22-23 Мпа, оказываются вполне пригодными при эксплуатации пакерных манжет. Причем, в рецептуре резиновых смесей таких каучуков также отсутствуют известные активные наполнители, как и наполнители предварительно модифицированные, а оксиды и гидроксиды металлов, как например, MgO, выполняют функцию акцепторов фтористого водорода.

Для сравнения: вулканизаты отечественного СКФ-26 имеют условную прочность при растяжении 12-14 МПа. Однако наполненные модифицированным асбестом вулканизаты СКФ-26 значительно повышают свои прочностные характеристики: средний уровень условной прочности при растяжении 20-22 МПа.

4. Темы контрольных работ

по дисциплине «Химическая модификация полимерных материалов»

1. Получение модифицированной канифоли путем создания комплексных солей из составляющих её кислот.

2. Модификация эластомерной композиции комплексными солями оксида цинка и стеариновой кислоты
3. Модификация эластомерной композиции комплексными солями оксида цинка и салициловой кислоты
4. Модификация эластомерной композиции комплексными солями оксида цинка и адипиновой кислоты
5. Модификация эластомерной композиции комплексными солями оксида цинка и терефталевой кислоты
6. Модификация эластомерной композиции комплексными солями оксида цинка и борной кислоты.

5. Вопросы для подготовки к промежуточной аттестации

1. Модификация в системе резина-корд.
2. Характеристика различных типов модификаторов.
3. Свойства модифицированных композиций.
4. Сравнительная оценка модифицирующего действия промоторов адгезии в системе резина-корд в зависимости от типа используемых волокон.
5. Сравнительная оценка модифицирующего действия промоторов адгезии в системе резина-корд в зависимости от пропиточных составов.
6. Сравнительная оценка модифицирующего действия промоторов адгезии в системе резина-корд в зависимости от условий эксплуатации изделий из эластомерных композиций.
7. Химическая модификация каучуков поливинилхлоридом, желатинированным расплавом функциональных веществ: синергической системой противостарителей, ускорителей и других ингредиентов эластомерных композиций.
8. Химическая модификация эластомерных композиций на основе полиизопренов полифункциональными соединениями.

9. Модификация кремнекислотных наполнителей с целью усиления эластомерных композиций.
10. Влияние природы каучука на пласто-эластические свойства резиновых смесей и их вулканизатов.
11. Модификация бентонитов лактамсодержащими расплавами (МБЛР) с последующей модификацией этими продуктами фторкаучука СКФ-26.
12. Модификация активных марок технического углерода блокированными полиизоцианатами (МТУБПИЦ) с последующей модификацией этими продуктами фторкаучука СКФ-26.

Библиографический список

1. Юровский В.С. Научные основы разработки уплотнений валов и пути совершенствования их 229 качества / В.С. Юровский // Диссертация в виде научного доклада. – М.: МИТХТ, 1994 г. – 64 с.

2. Туторский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров / И.А. Туторский, Е.Э. Потапов, А.Г. Шварц. – М.: Химия, 1993. – 304 с.

3. Структурно-химическая модификация эластомеров / Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С., Шелковникова Л.Ф. – Киев: Наукова думка, 1989. – 230 с.

4..Кочнев, А.М. Модификация полимеров: монография / А.М. Кочнев, С.С. Галибеев - Казань, 2008 - 533 с.

5. Галимова, Е.М. Механоактивация бутадиенового каучука марки СКД-L / Е.М. Галимова, В.П. Дорожкин // Вестник Казанского технологического университета: межвуз. сб. науч. ст. - 2011. - № 17. - С. 272-273.

6. Яхьяева, Х.Ш. Особенности релаксационных и термических свойств слоистых металлополимерных композитов / Х.Ш. Яхьяева, Г.М. Магомедов, Е.Н. Задорина // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки: межвуз. сб. науч. ст. - 2008. - № 1. -С. 7-10.

7. Желтухин, В.С. Моделирование плазменной модификации наноструктуры полиэтиленовых волокон. I. Физическая модель / В.С. Желтухин, Е.А. Сергеева / Ученые записки Казанского университета. Серия: Физико-математические науки. - 2010. - Т. 152. - № 4. - С. 34-38.

8. Ксантос М. Типы и компоненты полимерных композитов [Электронный ресурс]: статья. 2011. URL: http://plastinfo.ru/information/articles/365 (дата обращения: 23.01.2014).

9. Свойства модифицированных полимерных порошков [Электронный ресурс]: статья. 2012. URL:

http://www.olenta.ru/catalog/mod_polymeric/237/238 (дата обращения: 23.01.2014).

10. Нанополимерныесуперконцентраты [Электронный ресурс]: статья / Инновации ООО «Графт-Полимер». Инжиниринг - Модификация - Консалтинг. 2011. URL: http://www.graft-polymer.ru/nano.html (дата обращения: 11.02.2014).

11. Modification of the mechanical properties of rubbers by introducing recycled rubber into the original mixture / Cs. Varga, N. Miskolczi, L. Bartha [et al.] // Global NEST Journal. - 2010. - Vol. 12. - № 4. - P. 352-358.

12. Руководство к практическим работам по химии полимеров: учебное пособие / Под ред. В. С. Иванова. — Изд-во Ленинградского ун-та, 1982. — 176 с.

13. Туторский, И.А. Химическая модификация эластомеров: учебник / И.А.Туторский, Е.Э. Потапов, А.Г. Шварц. - М.: Химия, 1993. - 304 с.

14. Григорук, Ж.Г. Химическая модификация бутилкаучука бромсодержащими системами: автореф. дис. канд. хим. наук. - Самара, 2012. -128 с.

15. Способ получения бромбутилкаучука: пат. 2415873 Рос. Федерация. № 2009141044/05; заявл. 05.11.2009; опубл. 05.11.2009. 5 с.

16. Гольберг, Т.Б., Аркина, С.Н. [и др.] // Производство шин, РТИ и АТИ.1975.

17. Перова, М.С. Влияние малеинового ангидрида на свойства неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука / Перова М.С., Макашева А.М., Хакимуллин Ю.Н. // Клеи. Герметики. Технологии. - 2010. - № 11. - С. 21-24.

18. Ключников, Я.О. Перспективы применения 1,3,5-тринитрозобензола при разработке эластомерных композиционных материалов / Я.О. Ключников, О.Р. Ключников, С.И. Вольфсон // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15. - № 15. - С. 195-199.

19. Лонина, Н.И. Исследования модификации синтетического поли' изопрена аминокислотами и их производными: автореф. дис. канд. хим. наук -
Москва, 1979.
20. Строганов, И.В. Химическая модификация эпоксидных полимеров адамантансодержащими соединениями: автореф. дис. канд. техн. наук. — Казань, 2000.-152 с.
21. Перухин, М.Ю. Влияние изоцианатов на свойства смеси полимеров на основе хлорсульфированного полиэтилена и этиленпропиленового каучука тройного / М.Ю. Перухин // Вестник Казанского технологического университета. -2012.-Т. 15. -№ 12.-С. 93-94.
22. Гафаров, А.М. Химическая модификация полиолефинов смесями диизоцианатов и незамещенных лактамов: автореф. дис. канд. хим. наук. - Казань, 2005.-124 с.
23. Русанова, С.Н. Влияние кремнийорганических модификаторов на структурные характеристики и эксплуатационные свойства полимеров / С.Н. Русанова, С.Ю. Софьина, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2008. - № 5. - С. 85-89.
24. Исследование модификации сополимеров этилена аминосиланами методом ИК-спектроскопии НПВО / Н. Е. Темникова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. — 2011. — № 19. — С. 112-124.
25. Скопинцева, Н.В. Комбинации олигомеров с реакционноспособными соагентами в качестве модифицирующих систем эластомеров: автореф. дис. канд. тех. наук. - Воронеж, 1984. - 191 с.
26. Чагаев, С. В. Модификация наполненных композиций на основе полиолефинов и полярных полимеров резорциновыми смолами: дисс. канд. техн. наук. - Казань, 2010. - 115 с.
27. Исламов, А.М. Поверхностное модифицирование ПВХ эпоксидной смолой, функционализированнойуглероднымина нотрубками / А.М. Исламов, В.Х. Фахрутдинова, Л.А. Абдрахманова // Известия казанского

государственного архитектурно-строительного университета. - 2013. — № 3. - С. 86-91.

28. Гильман, А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов / А.Б. Гильман // Химия высоких энергий. - 2003. - Т. 37. - № 1. - С. 20-26.

29. Пучков А.Ф., КабловВ.Ф.,КозловаО.В.,Горбань О.В. Блокирование полиизоцианата в присутствии адипиновой и терефталевой кислот/ Каучук и резина. – 2011.№2.

30. Пучков А.Ф.,Туренко С.В.,ОгрельА.М.,РеваС.В.Особенности блокирования полиизоцианатов / Каучук и резина. – 2002.№2.

31. Патент №2186059 РФ.

32. Пучков А.Ф.,Спиридонова М.П.,Каблов В.Ф., Казначеева В.А. Новый технологический прием для получения противостарителей пролонгирующего действия /Каучук и резина. – 2012.№2.

С о д е р ж а н и е

Введение 3

1. Модификация полимеров 4

1.1. Физическая модификация 4

1.2. Композитная модификация 6

1.3. Химическая модификация 8

2. Лабораторный практикум 12

2.1. Лабораторная работа №1 12

2.2. Лабораторная работа №2 16

2.3. Лабораторная работа №3 24

2.4. Приготовление объектов лабораторных работ 28

2.5. Определение физико-механических показателей вулканизатов 30

2.6. Определение твердости резин 34

2.7. Испытание резин на многократное растяжение при постоянной максимальной деформации 36

2.8. Определение теплообразования 39

2.9. Определение истираемости резин 43

2.10. Определение плотности резин 47

2.11. Определение вязкости резиновых смесей 50

3. Темы практических занятий 53

4. Темы контрольных работ 55

5. Вопросы для подготовки к промежуточной аттестации 56

Библиографический список…….. 58

Содержание……. 62

Электронное учебное издание

Марина Петровна **Спиридонова**
Александр Федорович **Пучков**
Оксана Михайловна **Новопольцева**

Химическая модификация полимерных материалов

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2022 г. Поз. № 18.
Подписано к использованию 24.10.2022. Формат 60x84 1/16.
Гарнитура Times. Усл. печ. л. 3,9.

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

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