

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Ж. С. Шашок, А. В. Касперович, Е. П. Усс

ОСНОВЫ РЕЦЕПТУРОСТРОЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Рекомендовано

*учебно-методическим объединением по химико-технологическому
образованию в качестве учебно-методического пособия для студентов
учреждений высшего образования по специальности
1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов
и изделий» специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки
эластомеров»*

Минск 2013

УДК 678.033(075.8)

ББК 35.719я73

Ш32

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
высокомолекулярных соединений

Белорусского государственного университета *Л. П. Круль*;

кафедра технологии переработки полимеров

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный

университет инженерных технологий»

(заведующая кафедрой кандидат технических наук, доцент

О. В. Карманова)

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Шашок, Ж. С.

Ш32 Основы рецептуростроения эластомерных композиций :

учеб.-метод. пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров» / Ж. С. Шашок, А. В. Касперович, Е. П. Усс. – Минск : БГТУ, 2013. – 98 с.

ISBN 978-985-530-291-0.

Учебно-методическое пособие включает сведения о важнейших принципах построения рецептур эластомерных композиций для производства изделий, работающих в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов.

Пособие является базой для изучения студентами дисциплины «Основы рецептуростроения эластомерных композиций» и также может быть рекомендовано для магистрантов и аспирантов, специализирующихся в области переработки эластомеров.

УДК 678.033(075.8)

ББК 35.719я73

ISBN 978-985-530-291-0

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2013

© Шашок Ж. С., Касперович А. В.,
Усс Е. П., 2013

ВВЕДЕНИЕ

Ассортимент эластомерных материалов, различающихся химической природой и эксплуатационными свойствами, насчитывает сотни тысяч наименований, для создания которых используется большое количество разнообразных видов химического сырья. Широкое применение эластомеров обусловлено уникальным комплексом свойств, и прежде всего высокой эластичностью, хорошей работоспособностью в условиях воздействия динамических нагрузок, способностью поглощать и рассеивать механическую энергию.

К эластомерам относятся традиционные резины, получаемые из высокомолекулярных каучуков путем их вулканизации, герметики, клеи, получаемые из жидких олигомерных или каучук-олигомерных композиций, и термоэластопласты различного типа, включая термопластичные резины и «динамические вулканизаты».

Рецептуростроение эластомерных композиций – это выбор каучуков и ингредиентов в количественном соотношении для получения технологичной резиновой смеси и резин, удовлетворяющих запросы потребителя по свойствам конечного продукта и конкурентоспособных по цене. Основными составляющими факторами рецептуростроения являются цена, технологичность и свойства. В условиях конкурентной среды мирового рынка роль стоимости применяемых ингредиентов очень важна. Некоторые ингредиенты могут способствовать улучшению процесса вулканизации и свойств конечного продукта, однако цена может быть настолько высока, что изделия становятся неконкурентоспособными.

Резиновая смесь – многокомпонентная система, содержащая полимерную основу, в которой диспергированы различные химические вещества – ингредиенты. Для резиновых смесей очень важен технологический процесс их переработки, поскольку получение превосходного конечного продукта может быть связано с возникновением серьезных проблем: потерей производительности, увеличением технологических режимов переработки, повышением брака, что приводит к необходимости осуществлять корректировку рецептуры резиновой смеси даже в ущерб какому-либо эксплуатационному показателю.

1. ОСНОВЫ СОСТАВЛЕНИЯ РЕЦЕПТУР РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

1.1. Характеристика основных ингредиентов, входящих в состав рецептур резиновых смесей

Полимерную основу резиновых смесей образуют натуральный каучук, синтетические каучуки или каучукоподобные материалы. Каучук и ингредиенты выполняют определенные функции [1].

При составлении рецептуры резиновой смеси выбирают наиболее дешевый и доступный каучук, обеспечивающий заданные технические свойства резин. Необходимые технические свойства резин и технологические свойства резиновых смесей часто получают смешением двух или трех различных каучуков. Например, газонепроницаемость резин на основе диеновых каучуков повышают добавлением в резиновые смеси хлорбутилкаучука (ХБК), морозостойкость резин на основе бутадиев-стирольных каучуков (БСК) – добавлением полибутадиена, а конфекционную клейкость – добавлением полиизопрена. Введение полибутадиеновых и бутадиев-стирольных каучуков увеличивает износостойкость и каркасность соответственно резин и резиновых смесей на основе полиизопрена, то есть при разработке промышленной рецептуры резиновых смесей применение каучука определенного типа или комбинации каучуков обуславливается техническими, эксплуатационными и экономическими характеристиками изделий, удовлетворительными технологическими свойствами смесей.

Воздействовать на те или иные свойства резиновых смесей и вулканизатов можно различными рецептурными приемами: введением определенного вулканизирующего агента, изменением типа и содержания наполнителей и пластификаторов, использованием различных противостарителей и др. Однако только правильный выбор каучуков может гарантировать стабильность и долговечность требуемых свойств.

Вещества, составляющие вулканизирующую систему, обеспечивают вулканизацию, то есть превращение пластичной и вязкоупругой резиновой смеси в высокоэластичную резину в результате образования единой пространственной сетки, соединяющей химическими связями отдельные макромолекулы каучука.

Зависимость технических свойств резин от состава вулканизирующей системы обусловлена строением и плотностью пространственной сетки вулканизата.

Углерод-углеродные поперечные связи образуются при вулканизации органическими пероксидами или ионизирующим излучением.

Полисульфидные поперечные связи образуются при вулканизации серой и небольшим количеством ускорителей.

Моносульфидные связи преобладают в резинах, полученных с использованием серосодержащих вулканизирующих агентов в отсутствие или при небольшом содержании элементарной серы.

Пространственная сетка обычного серного вулканизата НК содержит поли-, ди- и моносульфидные поперечные связи в соотношении 70 : 15 : 15.

При использовании различных вулканизирующих агентов образуются поперечные связи разного строения, отличающиеся между собой энергией и длиной. При этом чем выше энергия поперечной связи, тем большей теплостойкостью обладают резины.

Полисульфидные поперечные связи под действием тепла перегруппировываются и распадаются, что снижает теплостойкость вулканизатов, содействует реверсии и накоплению остаточной деформации, то есть для теплостойких резин требуется снижение сульфидности связей.

Условная прочность резин при растяжении и сопротивление многократным деформациям у резин с полисульфидными связями выше, чем у резин с моносульфидными или совсем короткими углерод-углеродными связями. Это происходит из-за того, что при увеличении длины поперечных связей до определенной степени облегчается ориентация молекулярных цепей каучука под воздействием механических напряжений. Одновременно наблюдается рост эластичности резин [2].

Установлено, что оптимальным комплексом свойств обладают вулканизаты, которые содержат одновременно поперечные связи различной химической природы. При этом желательно равномерное распределение химических связей в массиве вулканизата [2–3].

Вулканизирующую группу следует подбирать так, чтобы при получении и переработке резиновых смесей полностью исключалась преждевременная вулканизация, а на стадии вулканизации процесс образования поперечных связей проходил с достаточно высокой скоростью.

Таким образом, при выборе вулканизирующей группы желательно удовлетворить следующие требования:

- длительность индукционного периода должна позволить провести обработку резиновой смеси без подвулканизации. Как правило, при 120°C индукционный период составляет 10–15 мин, а если смесь обрабатывается на каландре или шприц-машине – до 20–30 мин;

- скорость вулканизации после окончания индукционного периода должна быть максимально большой;

- после завершения процесса структурирования вулканизаты должны сохранять неизменными основные физико-механические показатели при длительном воздействии температуры вулканизации, то есть иметь высокую стойкость к реверсии.

Наполнители обеспечивают заданные механические свойства резин, улучшают технологичность и снижают стоимость резиновых смесей. Наибольшее практическое применение в резиновой промышленности получили твердые тонкодисперсные порошкообразные наполнители органического (технический углерод, синтетические смолы и пластики) и неорганического (мел, каолин, оксиды металлов, диатомит, коллоидная кремнекислота и др.) происхождения.

При введении наполнителя в эластомер между ними возникает адсорбционное, а иногда и химическое взаимодействие на границе раздела фаз. Это взаимодействие возрастает с увеличением поверхности контакта эластомер – наполнитель, то есть с увеличением дисперсности последнего. При этом некоторые высокодисперсные наполнители способны прочно адсорбировать на своей поверхности макромолекулы каучука, которые образуют на ней слой «связанного каучука». В связанном каучуке подвижность макромолекул ограничена, что существенно влияет на свойства материала.

В случае введения низкодисперсных наполнителей интенсивность межфазного взаимодействия значительно меньше, и связанный каучук на поверхности частиц наполнителя не образуется.

Мягчители обеспечивают необходимые технологические свойства и также снижают стоимость резиновых смесей. Пластификаторы повышают морозостойкость резин, одновременно выполняя функции мягчителей.

При введении пластификаторов в каучуки изменяются их температура стеклования, вязкотекучие и адгезионные свойства. Уменьшение вязкости при введении пластификаторов снижает за-

траты энергии на приготовление и формование смесей, а также температуру переработки, что уменьшает опасность преждевременной вулканизации. Кроме того, уменьшение вязкости резиновой смеси позволяет увеличивать содержание в смеси наполнителей, снижая таким образом ее стоимость. Некоторые пластификаторы оказывают специфическое влияние на свойства резиновых смесей: повышают клейкость, уменьшают усадку при формовании и вулканизации, увеличивают морозостойкость.

Введение пластификаторов существенно изменяет свойства вулканизатов и в некоторых случаях позволяет увеличить их динамическую выносливость, сопротивление различным видам старения, стойкость к набуханию в воде, негорючесть и др. При этом одновременно снижаются прочностные показатели резин, напряжение при удлинении и твердость.

При отсутствии взаимодействия каучука с пластификатором может наблюдаться их ограниченная совместимость, которая увеличивается с повышением температуры. Введение в резиновые смеси больших количеств пластификаторов с ограниченной совместимостью приводит к последующему выцветанию их избытка на поверхность изделия, что существенно влияет на эксплуатационные свойства.

Пластификаторы (жирные кислоты, парафины и др.), обладающие ограниченной совместимостью с каучуком, иногда называют «смазывающими» пластификаторами или диспергаторами. Они облегчают распределение ингредиентов в резиновых смесях, повышают их гомогенность, уменьшают прилипание резиновых смесей к поверхности оборудования, облегчают процесс формования и улучшают качество поверхности полуфабрикатов.

Поскольку пластификаторы влияют на самые различные свойства каучуков и резиновых смесей, не существует общего метода оценки эффективности их действия. На практике эффективность пластификаторов предварительно оценивают по степени набухания в них каучуков или вулканизатов на основе конкретной резиновой смеси.

Вещества, используемые в качестве пластификаторов, должны быть совместимы с полимером, нетоксичны, как можно меньше влиять на свойства других ингредиентов резиновых смесей, обладать химической и термической стойкостью, малой летучестью; у них не должно быть неприятного запаха.

Рекомендуется применять такие пластификаторы, которые проявляли бы свое пластифицирующее действие только в процес-

сах переработки, структурируясь в процессе вулканизации и не ухудшая при этом свойства вулканизата.

Ингредиенты резиновых смесей, повышающие стойкость каучуков и резин к действию внешних факторов, называются стабилизаторами. В зависимости от назначения различают:

- антиоксиданты – защита от термоокислительного старения;
- антиозонанты – защита от озонного и светоозонного старения;
- светостабилизаторы – защита от УФ-излучения;
- противоутомители – защита от растрескивания при многократных деформациях;
- пассиваторы поливалентных металлов;
- термостабилизаторы – защита от термического старения без окисления;
- антирады – защита от радиационного старения;
- антипирены – снижают горючесть;
- фунгициды – защищают от разрушения под действием биофакторов.

Одни и те же вещества могут обеспечить защиту резин от различных видов старения.

К наиболее важным свойствам стабилизаторов относятся:

- эффективность действия;
- растворимость в каучуках, резиновых смесях, рабочих средах;
- летучесть;
- термическая и химическая стабильность;
- токсикологические характеристики.

Выбор различных технологических и модифицирующих добавок осуществляется исходя из анализа условий переработки резиновых смесей и условий эксплуатации резинового изделия на их основе.

Резиновая смесь должна соответствовать следующим основным требованиям:

- обеспечивать заданные технические свойства резин;
- быть технологичной при изготовлении и переработке в изделиях;
- иметь минимальную стоимость;
- содержать доступные каучуки и ингредиенты;
- обеспечивать максимальную производительность труда и минимальный расход энергии при изготовлении и переработке;
- обладать допустимыми санитарно-гигиеническими характеристиками [2–3].

1.2. Влияние каучука и ингредиентов на свойства резиновых смесей и резин



Каучук и ингредиенты неодинаково влияют на различные свойства резиновых смесей и резин. Поскольку в каждом конкретном случае важны не все, а лишь конкретные характеристики резиновых смесей и резин, то при составлении рецепта смеси выбирают прежде всего те ингредиенты, от которых больше всего зависят значения этих характеристик.

В табл. 1 перечислены ингредиенты, оказывающие преимущественное влияние на характеристики различных резиновых смесей и резин [3].

Таблица 1

Влияние ингредиентов на свойства резиновых смесей и их вулканизаторов

Свойство	Ингредиенты, оказывающие влияние на свойство
Резиновые смеси	
Когезионная прочность	Наполнители, модификаторы
Каркасность	Наполнители, мягчители
Вязкость при температуре переработки	Наполнители, мягчители
Усадка	Наполнители
Сопротивление преждевременной вулканизации, скорость и степень вулканизации, стойкость к реверсии	Вулканизирующая система, замедлители подвулканизации
Конфекционная клейкость, липкость к оборудованию	Пластификаторы, повышающие клейкость, мягчители, антиадгезивы
Прочность крепления к волокнам и металлу	Модификаторы адгезии, вулканизирующая система
Резины	
Упругопрочностные свойства, износостойкость	Наполнители, мягчители
Усталостнопрочностные свойства	Вулканизирующая система, противостарители, наполнители
Твердость	Наполнители, мягчители
Термостойкость	Вулканизирующая система, противостарители
Морозостойкость	Пластификаторы, вулканизирующая система
Атмосферостойкость	Противостарители

В резиновой промышленности применяют десятки различных каучуков и других ингредиентов. Так, сочетая разные каучуки и различные наполнители, получают резиновые смеси и резины с новыми технологическими и техническими свойствами. Это полностью относится и к выбору вулканизирующих систем, когда одновременное использование органических ускорителей различных классов позволяет в широком интервале изменять технологические свойства резиновых смесей. Для снижения стоимости резиновой смеси выбирают наиболее дешевый каучук и/или снижают содержание каучука в смеси. С этой целью повышают содержание технического углерода и мягчителей, используют минеральные наполнители. Стоимость резиновой смеси возрастает при добавлении защитных добавок или использовании вулканизирующих систем с пониженным содержанием элементарной серы.

Таким образом, разработка резиновой смеси включает:

- определение основных и дополнительных свойств резины, ответственных за работоспособность изделия, и допустимых пределов значений показателей этих свойств;
- выбор типа каучука;
- определение необходимых свойств резиновой смеси и допустимых пределов значений показателей этих свойств применительно к технологическому процессу изготовления изделия;
- выбор ингредиентов, обеспечивающих заданные свойства резиновой смеси и резины.

1.3. Выбор каучука



Основу резиновой смеси составляет каучук, который, прежде всего, определяет эластичность, а также ряд технических, технологических свойств и стоимость резинового изделия.

Каучук является реакционноспособным компонентом, который под воздействием механических нагрузок (особенно циклических), агрессивных жидкостей и газов, низких и высоких температур может претерпевать разнообразные структурные изменения, приводящие к ухудшению физических, химических и механических свойств резин. Следовательно, от правильного выбора полимера зависит и продолжительность эксплуатации резинового изделия.

На начальной стадии проводят выбор не конкретной марки, а группы каучуков, причем в качестве критерия выбирают такие параметры резин, которые практически полностью зависят от структуры и состава полимера.

Так, если в процессе эксплуатации на резиновые изделия воздействуют, хотя бы кратковременно, моторные топлива, смазки или неполярные органические растворители, резина для подобных изделий должна обладать маслобензостойкостью. К таким каучукам относятся полярные полимеры, содержащие в своей структуре не менее 5,0 мас. % атомов азота, кислорода, серы или галогенов (обычно фтора или хлора).

Когда изделие предназначено для эксплуатации при низких температурах (ниже -40°C), применяются неполярные полимеры с минимальной температурой стеклования и пониженной кристаллизруемостью. Для производства изделий, подвергающихся действию высоких температур (150°C и выше), применяются теплостойкие каучуки с небольшим содержанием $\text{C}=\text{C}$ -связей или полностью насыщенные.

Большое число резиновых изделий при работе подвергаются многократному деформированию и фрикционному износу (например, автомобильные шины). Долговременная работа этих изделий достигается за счет применения ненасыщенных, стереорегулярных каучуков, в частности натурального и синтетических на основе изопрена, бутадиена или их комбинации.

Информация о свойствах каучуков, применяемых в настоящее время в резиновой промышленности, о ряде обобщенных качественных и количественных характеристик на их основе, а также предпочтительные области применения резиновых изделий представлены в табл. 2 [2, 4–6].

После выявления группы каучуков, на основе которых в первом приближении резины будут длительно противостоять воздействию основных эксплуатационных факторов, приступают к определению марки каучука, используя в качестве критериев важнейшие технические и технологические свойства. К таким техническим свойствам относятся: условная прочность при растяжении, относительное удлинение и относительная остаточная деформация после разрыва; твердость; сопротивление многократному растяжению; накопление остаточной деформации при сжатии; сопротивление старению; гистерезисные и электрические свойства и т. д.

Технологические свойства – энергетические затраты, диспергирование ингредиентов в матрице каучука, вязкость, усадка, вальцуемость, шприцуемость и каландруемость резиновых смесей, стабильность в процессе переработки (стойкость к подвулканизации), скорость вулканизации, характер изменения технических свойств после достижения оптимума вулканизации и др.

Таблица 2

Свойства резин на основе каучуков различных типов и области их применения

Наименование каучука	Темпера- турный интервал экс- плуатации, °С		Стойкость к действию растворителей			Озоностойкость	Атмосферостойкость	Адгезия к металлам	Антикоррозионные свойства	Электроизоляционные свойства	Сопро- тивление		Специальные свойства	Область примене- ния
	миним- альный	макси- мальный	алифатиче- ских	ароматиче- ских	воды						раздиру	истиранию		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Натуральный	-60	60	Н	Н	С	Н	Д	У	В	В	С	В	Высокая эластич- ность и сопроти- вление истиранию	Шины, РТИ, обувь
Синтетический изопреновый	-60	60	Н	Н	С	Н	Д	У	У	У	С	В	Высокая эластич- ность и сопроти- вление истиранию	Шины, РТИ, обувь
Бутадиен-сти- рольный	-50	50	Н	Н	У	Д	У	У	В	В	У	В	Удовлетворитель- ная эластичность и высокое сопроти- вление истиранию	Шины, РТИ, обувь
Бутадиеновый	-80	80	Н	Н	Н	Н	Д	У	У	У	С	НВ	Морозостойкость, высокое сопротив- ление истиранию	Шины, РТИ, обувь

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Бутилкаучук	-45	190	Н	Н	С	В	С	Н	В	В	С	У	Высокая газоне- проницаемость, высокая озоно-, тепло- и атмо- сферостойкость	Диафрагмы вулканизаци- онного оборудо- вания, элект- роизоляция, автокамеры
Этиленпропи- леновый	-50	200	Н	Н	С	В	В	Н	В	В	У	В	Высокая озоно-, тепло- и атмо- сферостойкость	РТИ, рукава, элетроизоля- ция
Бутадиен-нит- рильный	-40	140	У	У	С	Д	Д	В	В	У	У	С	Маслобензостой- кость	РТИ, рукава, уплотнители
Полихлоропре- новый	-35	120	У	У	Д	У	У	В	Д	Д	У	С	Озоностойкость, маслобензостой- кость	РТИ, рукава, уплотнители
Хлорсульфиро- ванный поли- этилен	-35	170	У	У	У	В	В	В	Д	У	У	В	Озоностойкость, негорючесть, хи- мическая стой- кость	Негорючие резины, уп- лотнители
Полисульфид- ный (тиоколы)	-40	130	В	В	У	В	В	В	У	У	Д	Д	Газо-, атмосфе- ростойкость, стойкость к аг- рессивным сре- дам	Герметики, прокладки, рукава

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Уретановый	-25	120	У	Д	Д	В	В	В	У	У	ВС	НВ	Высокое сопротивление истиранию, маслобензостойкость	РТИ, обувь, массивные шины
Акрилатный	-20	180	С	С	Н	В	С	У	Д	Д	С	У	Маслобензостойкость	Уплотнители, прокладки, транспортные ленты
Силоксановый	-100	300	Н	Н	В	В	В	С	В	В	У	У	Высокая тепло-, озono- и атмосферостойкость	РТИ, электроизоляция
Фторкаучук	-35	300	В	В	В	В	В	В	У	У	У	У	Наивысшая маслобензостойкость при повышенных температурах	РТИ, уплотнители, прокладки

Примечание: НВ – наивысшие;
В – высокие;
ВС – выше среднего;
С – средние;
У – удовлетворительные;
Д – допустимые;
Н – низкие.

В отличие от таких характеристик резин, как общая маслобензостойкость, износостойкость и температурный интервал сохранения эластичности, которые, прежде всего, определяются типом полимера, вышеперечисленные параметры можно варьировать в широких пределах путем изменения качественного и количественного составов резины при неизменном типе каучука.

В табл. 3 приведены типы каучуков, которые используются при производстве изделий различного назначения [7–8].

Таблица 3

Основные типы каучуков, применяемых в рецептурах резин

Изделия	Тип каучука
Уплотнительные	БНК, ХПК, бутилкаучук, СКФ, БСК, СКИ-3, СКЭПТ, СКЭП, силоксановые и акрилатные
Силовые	СКИ-3, СКД, БСК
Виброизоляторы	СКИ-3, СКД, НК
Опоры скольжения	СКИ-3, СКД, НК, БСК, БНК, уретановые
Защитные	ХПК, БНК, БСК, СКИ-3, СКЭП, СКЭПТ, силоксановые
Фрикционные	СКИ-3, СКД, НК, БСК, БНК, уретановые, СКФ
Противоизносные	СКИ-3, СКД, НК, БСК, СКФ, БНК, ХПК, акрилатные
Вспомогательные	ХПК, СКИ-3, БСК
Декоративные	ХПК, СКИ-3, БСК, СКЭП, СКЭПТ

Несмотря на большой ассортимент каучуков, каждый из них в отдельности не всегда может в полной мере удовлетворять разнообразным требованиям, предъявляемым к резинам. Для улучшения технологических свойств резиновых смесей, повышения технических характеристик резин, а также из экономических соображений используется совмещение различных каучуков между собой, каучуков с пластиками и регенератом.

В производстве резиновых изделий широко применяется совмещение бутадиенового каучука (СКД) с изопреновым (натуральным и синтетическим) и бутадиен-стирольным (СКС). Вулканизаты на основе таких резиновых смесей характеризуются высоким сопротивлением истиранию и разрастанию трещин. Резиновые смеси на основе гомо- и сополимеров бутадиена обладают низкой клейкостью и когезионной прочностью, что создает определенные трудности при производстве шин, транспортных лент, рукавов и клееной обуви. В этом случае добавка к таким резинам натурального каучука существенно увеличивает данные показатели.

Небольшие добавки (до 25,0 мас. ч.) этиленпропиленового, хлоропренового, хлорбутилового каучука дают возможность резко повысить озоностойкость и сопротивление тепловому старению вулканизатов на основе высоконасыщенных каучуков.

Путем совмещения неполярных каучуков с полярными можно получить резины, сочетающие маслобензостойкость с повышенной морозостойкостью (например, смеси СКД с бутадиен-нитрильными каучуками) [2, 8, 9].

В табл. 4 приведена стойкость резин на основе различных каучуков в рабочих средах.

Таблица 4

**Сравнительная характеристика рабочих сред
для различных типов каучука**

Каучук	Свойства									
	Огнестойкость	Водопаростойкость	Электростойкость	Кислотостойкость	Износостойкость	Морозостойкость	Нефтестойкость	Химстойкость	Термостойкость	Озоностойкость
Бутадиен-нитрильный (БНК)	1	3	2	2	3	3	4	3	3	1
Гидрированный БНК	1	3	2	2	2	3	4	2	3	4
Эпихлоргидриновый	3	2	2	2	3	3	4	2	4	4
Этиленпропиленовый	1	4	3	3	4	4	2	4	4	4
Фторкаучук	4	2	4	4	3	1	4	4	4	4
Силоксановый	4	3	4	4	4	4	3	4	4	4
Каучуки общего назначения	1	1	1	3	3	3	2	2	1	1

Примечание. 1 – плохо; 2 – посредственно; 3 – хорошо; 4 – очень хорошо.

Выбор каучука для резиновых смесей и резин деталей шин обусловлен предъявляемыми к ним требованиями с учетом комплекса характеристик их свойств (табл. 5). Необходимые технологические свойства резиновых смесей и технические свойства резин часто получают смешением двух или трех каучуков (табл. 6) [3, 10].

Таким образом, при разработке промышленной рецептуры резиновых смесей применение каучука определенного типа или комбинации каучуков обуславливается техническими, эксплуатационными и экономическими характеристиками изделий, устойчивыми технологическими свойствами резиновых смесей.

Таблица 5

Характеристика свойств каучуков для шинных резин

Показатели	Каучуки				
	НК	СКИ-3	СКД	БСК	БСК (маслонаполненный)
Смешиваемость с другими ингредиентами	5	5	3	5	5
Каландруемость, шприцуемость резиновых смесей	4	3–4	1	4–5	5
Вальцуемость резиновых смесей	4–5	3–4	1	4–5	5
Клейкость резиновых смесей	5	5	1	3	3
Когезионная прочность резиновых смесей	5	4	2	3	3
Стойкость к подвулканизации резиновых смесей	1–2	2	1–2	4	4–5
Сопротивление качению	5	5	5	4	4
Коэффициент трения по мокрой поверхности	4	3–4	1	4–5	5
Износостойкость резин: – в «мягких» условиях эксплуатации	5	4	3–4	4	3–4
– в условиях высокой интенсивности работы трения	2	1	5	3	3–4
– в условиях повышенной температуры окружающей среды	3	2–3	4	4–5	5
Морозостойкость резин	4	4	5	3	3
Сопротивление резин разрастанию трещин	5	5	5	4	4

Примечание. 1 – плохо; 2 – посредственно; 3 – хорошо; 4 – очень хорошо; 5 – отлично.

Одним из способов модификации свойств резин является совмещение каучуков с пластиками, из которых наибольшее применение в промышленности нашли полиэтилен, полипропилен, полистирол, бутадиен-стирольные смолы и поливинилхлорид.

Так, добавка полиэтилена к неполярным каучукам повышает термопластичность резиновых смесей, что снижает затраты энергии при их изготовлении и переработке; при этом улучшаются вальцуемость, шприцуемость и каландруемость. При температурах ниже температуры плавления полиэтилен повышает твердость и напряжение при заданном удлинении вулканизатов, а в комбинации

с высоконенасыщенными каучуками приводит к возрастанию озоностойкости и сопротивления тепловому старению. В резинах с некристаллизующимися каучуками, а также бутилкаучуком и этиленпропиленовыми каучуками наблюдается эффект усиления, позволяющий получить высококачественные цветные резины с малоактивными наполнителями – мелом, каолином и др.

Таблица 6

Применение каучуков в деталях шин

Детали	Шины			
	легковые	грузовые	сельскохозяйственные	мотошины
Протектор	БСК, СКД, СКИ-3, НК	СКИ-3, БСК, СКД, НК	БСК, СКИ-3, СКД	БСК, СКИ-3, СКД
Брекер	СКИ-3, НК	СКИ-3, НК	СКИ-3	СКИ-3
Каркас	СКИ-3, НК	СКИ-3, НК	СКИ-3	СКИ-3
Боковина	СКИ-3, СКД, НК	СКИ-3, СКД, НК	СКИ-3, СКД, НК	БСК
Гермослой	НК, СКИ-3, ХБК	НК, СКИ-3, ХБК	–	–
Наполнительный шнур	СКИ-3, БСК			
Камера	СКИ-3, БСК, СКД, БК			

Аналогичное воздействие на свойства резин оказывают бутадиен-стирольные смолы и поливинилхлорид. Последний пластик используется в комбинации с полярными каучуками (чаще всего с бутадиен-нитрильными, содержащими 26–40% нитрила акриловой кислоты), благодаря чему возрастает маслбензостойкость и снижается воспламеняемость резин.

Регенерат, продукт переработки изношенных шин, применяется в производстве большинства резиновых изделий общего назначения: автомобильных шин, формовых и неформовых резинотехнических изделий, резиновой обуви. В зависимости от качества регенерата и условий эксплуатации изделий его содержание в резиновых смесях может изменяться в широких пределах. В продукции с повышенными техническими требованиями количество регенерата не превышает 10–20% в расчете на каучук. Некоторые виды изделий, например техническая пластина, кровельный шифер, бытовые коврики и др., могут быть изготовлены без использования каучука.

При введении регенерата в резиновые смеси наблюдается уменьшение энерго- и трудоемкости их изготовления. Регенерат снижает усадку и улучшает качество профилированных заготовок,

позволяет повышать скорость профилирования и увеличивать калибры каландрованных резин без риска образования воздушных пузырей. Повышая способность резиновых заготовок сохранять приданную форму (каркадность), регенерат улучшает их конфекционные свойства. Резиновые смеси с регенератом обладают хорошей текучестью, легко формуются, имеют более высокую скорость вулканизации, а вулканизаты – широкое плато вулканизации. Регенерат повышает твердость, температуро- и атмосферостойкость, но снижает эластичность, прочность при растяжении, износостойкость и динамическую выносливость в высоких частотах деформаций [2].

1.4. Вулканизирующая группа



Независимо от назначения, конструкции, технологических особенностей изготовления все резиновые изделия подвергаются вулканизации, сущность которой заключается в тепловом воздействии на материал в течение определенного временного интервала при заданном внешнем давлении.

Качественные и количественные изменения, происходящие в резиновой смеси при вулканизации, обусловлены рядом физико-химических процессов, приводящих к связыванию, как правило, с помощью прочных химических связей отдельных молекул каучука между собой, что в итоге формирует в массе резины пространственную сетку.

Пространственная структура, образующаяся при вулканизации, зависит от большого числа факторов, однако определяющими являются состав резиновой смеси и условия проведения процесса вулканизации (температура, величина внешнего давления и продолжительность).

В зависимости от строения молекул каучука и технических требований, предъявляемых к резинам, сшивание может осуществляться элементарной серой, органическими пероксидами, фенолформальдегидными смолами, некоторыми серо-, азот-, галогенсодержащими органическими веществами, оксидами металлов и другими веществами. Все соединения, способные образовывать поперечные связи в каучуках, по принятой в технологии резины классификации относятся к классу вулканизирующих агентов.

Выбор вулканизирующей группы является одним из ответственных этапов разработки рецептур резин, поскольку она опреде-

ляет не только технические свойства готового изделия, но и важнейшие технологические характеристики резиновой смеси. И здесь следует руководствоваться теми же критериями, что и при подборе каучуков, наполнителей и пластификаторов, однако фактор стоимости в этом случае является вторичным, а в качестве определяющих выступают технические и технологические свойства резин. В табл. 7 приведены основные виды вулканизирующих агентов, применяемых в промышленности для образования пространственной структуры в резинах на основе наиболее широко используемых типов каучуков [11, 12].

Таблица 7

Основные вулканизирующие агенты, применяемые в резиновой промышленности

Наименование	Тип образуемой поперечной связи	Каучуки, вулканизуемые данным агентов	Дозировка, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
Элементарная сера	$-C-S_x-C-$ $x = 1-8$	Ненасыщенные каучуки	0,5–3,0
Тиурамы	$-C-S_x-C-$ $x = 1-2$	Ненасыщенные каучуки	2,0–5,0
Дитиодиморфолин	$-C-S_x-C-$ $x = 1-4$	Ненасыщенные каучуки	1,0–3,0
Органические пероксиды	$-C-C-$	Ненасыщенные и насыщенные каучуки	1,0–10,0
Оксид цинка и магния	$-C-O-C-$ или $-C-O^-Zn^{2+}O^-C-$	Хлоропреновый, карбоксилатный, полисульфидный, хлорсульфированный полиэтилен	2,0–10,0
Фенолформальдегидные смолы	$-C-C-$ и $-C-O-C-$	Бутилкаучук, изопреновые, бутадиеновые (гомополимеры)	5,0–12,0

Для вулканизации резин могут использоваться разнообразные вещества, однако когда требуемого комплекса свойств можно достигнуть при использовании элементарной серы, ей всегда должно отдаваться предпочтение. Применение этого типа вулканизирующего агента позволяет в широких пределах воздействовать на физико-механические, эксплуатационные и технологические свойства резин.

Технические свойства вулканизатов находятся в сложной зависимости от строения и густоты пространственной структуры, образующейся в резиновой смеси в процессе вулканизации.

Как правило, наилучшим комплексом свойств обладают вулканизаты, содержащие поперечные связи различной термостабильности (например, сочетание углерод-углеродных и моносουλфидных с полисульфидными или ионными) и статистически (равномерно) распределенные по объему материал. Процесс вулканизации (особенно серной) состоит не только из элементарных реакций образования поперечных связей, но и реакций перегруппировки, распада поперечных связей, образования связей полимер – наполнитель, а также модификации, изомеризации и деструкции молекул эластомеров.

Конечные продукты вышеперечисленных реакций различным образом влияют на отдельные физико-механические свойства резин, что является причиной существенных различий в характере их изменений с возрастанием степени вулканизации (табл. 8) [2, 9].

Таблица 8

Характер изменения свойств резин, наполненных техническим углеродом К-354, при увеличении времени вулканизации

Вид испытания	Тип каучука			
	Натуральный	Бутадиен-стирольный	Хлоропреновый	Бутилкаучук
Условное напряжение при 300%-ном удлинении	А	Б	Б	Б
Условная прочность при растяжении	А	А	А	В
Относительное удлинение при разрыве	Г	Г	Г	Г
Эластичность по отскоку:				
– при 20°С	А	Г	Д	Е
– при 100°С	А	Д	Д	А
Твердость по ТМ-2	А	Б	Б	Б
Динамический модуль	А	Б	В	А
Внутреннее трение	Ж	З	З	З
Статистический модуль сдвига	Д	Д	Д	Д

Примечание. А – увеличение до максимума, затем уменьшение; Б – непрерывное увеличение; В – небольшое увеличение; Г – непрерывное уменьшение; Д – увеличение до плато вулканизации; Е – небольшое уменьшение; Ж – уменьшение до минимума, затем увеличение; З – уменьшение до плато вулканизации.

Современное производство крупнотоннажных видов изделий построено на применении интенсивных методов, с помощью которых температурный режим смешения и переработки резиновых смесей приближается к температурным режимам вулканизации. По этой причине вулканизирующая группа должна быть подобрана так, чтобы при выполнении операций получения и переработки резиновых смесей полностью исключалась преждевременная вулканизация, а на стадии вулканизации процесс образования поперечных связей происходил с высокой скоростью. Компромисс между столь противоречивыми требованиями может быть достигнут в том случае, когда кинетика процесса вулканизации конкретной смеси приближается к так называемой «идеальной» кривой вулканизации.

Воздействие на кинетику процесса вулканизации варьированием типами вулканизирующих агентов и их концентрацией затруднительно, поэтому на практике данная проблема реализуется путем использования специальных добавок. Например, вулканизация резин фенолформальдегидными смолами активируется хлорсодержащими органическими соединениями (в частности, хлоропреновыми каучуками). Для повышения стойкости к подвулканизации резиновых смесей на основе хлоропреновых каучуков в их состав вводят оксид магния.

Особенно хорошо отработаны методы воздействия на кинетику процесса вулканизации при использовании в качестве вулканизирующего агента элементарной серы. В этом случае регулирование стойкости к подвулканизации, скорости вулканизации, свойств резин достигается использованием ряда специальных ингредиентов, которые вместе с серой составляют так называемую серную вулканизирующую группу. За редким исключением такая группа, кроме серы, содержит еще ускорители, активаторы вулканизации и замедлители подвулканизации.

При выборе ускорителей серной вулканизации руководствуются данными о температурных режимах принятой технологической схемы изготовления и переработки резиновой смеси в готовые изделия и требованиями, предъявляемыми современным производством к технологическим свойствам резин.

Как показывает практический опыт, индукционный период резиновых смесей при 120°C , оцениваемый как t_5 (время, необходимое для повышения вязкости на 5 усл. ед. Муни от ее минимального значения), для проведения процесса смешения при исключении опасности начала преждевременной вулканизации

должен составлять 10–15 мин, с последующим шприцеванием – 25–30 мин или каландрованием – 20–25 мин.

В настоящее время известно большое количество органических соединений, использование которых позволяет в широких пределах варьировать кинетические параметры резиновых смесей. В промышленности, однако, используется сравнительно небольшое число веществ, причем 4–5 соединений имеют массовое применение, и еще несколько типов, отличающихся особыми свойствами, применяются для специальных целей.

При выборе ускорителей вулканизации необходимо учитывать, что на кинетику процесса вулканизации существенное влияние оказывают тип каучука, наполнителя и степень наполнения, а также противостарители, являющиеся производными *n*-фенилендиамина.

Влияние наполнителей, в частности технического углерода, не ограничивается только воздействием на кинетические параметры процесса вулканизации. Как правило, вулканизаты, содержащие технический углерод, имеют поперечные связи более низкой сульфидности, чем ненаполненные, причем тенденция, направленная в сторону снижения сульфидности связей, становится все более заметной с увеличением удельной поверхности. Благодаря этому наполненные резины обладают меньшей склонностью к реверсии свойств.

Одним из путей модификации технологических и технических свойств резин является использование систем двух, а в отдельных случаях трех и более ускорителей вулканизации.

Наиболее широкое применение нашли двойные системы, позволяющие резко интенсифицировать процесс вулканизации, причем для некоторых систем увеличение скорости вулканизации может сочетаться с возрастанием величины индукционного периода. Используя различные системы ускорителей, можно оказывать влияние на такие свойства даже в отсутствие наполнителей и т. д.

В тех случаях, когда применение одного ускорителя приводит к его «выцветанию», исключить это явление можно снижением концентрации «выцветающего» ускорителя и увеличением вулканизационной активности путем введения ускорителя другого класса с хорошей растворимостью в резиновой смеси.

Двойные системы ускорителей по оказываемому ими действию на скорость вулканизации каучуков подразделяют на три группы:

– системы с взаимной активацией ускорителей. К ним относятся комбинации дисульфидов и меркаптанов с азотсодержащими органическими основаниями, а также сочетания дисульфидов с сульфенамидами;

– системы с активацией одного ускорителя. Вулканизационная активность таких систем не превосходит активности самого сильного ускорителя в случае самостоятельного его применения в эквимолекулярной концентрации. Этот эффект характерен при сочетании сульфенамидов с азотсодержащими органическими основаниями;

– системы с аддитивным действием. К ним относятся комбинации, состоящие из сульфенамидов или дисульфидов и тиураммоносульфидов, а также системы ускорителей, относящихся к одному классу химических соединений.

В настоящее время наблюдается тенденция интенсификации процесса вулканизации за счет повышения температур до 180–210°C, что потребовало разработки и широкого использования полуэффективных (ПЭВ) и эффективных (ЭВ) вулканизирующих систем, которые в отличие от серных (стандартных) позволяют уменьшить или полностью исключить реверсию свойств резин при повышенных температурах.

Для ПЭВ-систем характерно снижение дозировки серы до 1,0–1,5 мас. ч. при увеличении содержания ускорителя до 1,0–1,5 мас. ч. либо при частичной замене элементарной серы на комбинацию, например, тиурамдисульфида с N,N'-дитиодиморфолином. Применение ПЭВ-систем приводит к понижению сульфидности поперечных связей и уменьшению количества серы, расходуемой на модификацию молекул полимера.

Эффективные вулканизирующие системы отличаются от полуэффективных систем использованием еще меньших концентраций серы (около 0,5 мас. ч.) или ее полной заменой на органические серосодержащие вулканизирующие агенты (табл. 9).

Таблица 9

Классификация вулканизирующих систем

Тип системы	Содержание серы, мас. ч.	Содержание ускорителя, мас. ч.	Ускоритель/сера
Серная (стандартная)	2,0–3,5	1,2–0,4	0,1–0,6
Полуэффективная	1,0–1,7	3,5–1,2	0,7–2,5
Эффективная	0,4–0,8	5,0–2,0	2,5–12,0

Требуемые кинетические параметры процесса в этом случае достигаются за счет применения относительно высокой концентрации ускорителя (2,0–5,0 мас. ч.), как правило, сульфенамидного типа либо комбинации ускорителей с взаимной активацией [11, 12].

Вулканизаты с эффективными вулканизирующими системами характеризуются несколько меньшей прочностью при растяжении, однако они оказываются значительно более стабильными при старении, обладают более высокой усталостной выносливостью при циклическом нагружении с постоянной составляющей деформации, меньшим теплообразованием при повышенных температурах, чем вулканизаты с серными системами. Наряду с этим в вулканизатах с ЭВ-системами при утомлении накапливаются значительно более низкие остаточные деформации. Структура поперечных связей и свойства вулканизатов с различными серными вулканизирующими системами представлены в табл. 10.

Таблица 10

Структура поперечных связей и свойства вулканизатов

Показатели	Общепринятая (стандартная) вулканизирующая система	Полуэффективная вулканизирующая система	Эффективная вулканизирующая система
Поли- и дисульфидные поперечные связи, %	95	50	20
Моносульфидные поперечные связи, %	5	50	80
Концентрация циклических сульфидов	высокая	средняя	низкая
Сопротивление тепловому старению	низкое	среднее	высокое
Сопротивление реверсии	низкое	среднее	высокое
Сопротивление усталостному разрушению	высокое	среднее	низкое

Обязательным компонентом любой серной вулканизирующей группы являются активаторы вулканизации, которые способствуют получению резин с более высоким комплексом физико-механических свойств.

Известно значительное число неорганических и органических веществ, которые активируют процесс вулканизации. Однако на практике, за редким исключением, применяется оксид цинка в сочетании с жирными кислотами (чаще всего со стеариновой кислотой). Введение в состав резиновой смеси оксида цинка и жирной кислоты практически не оказывает влияния на кинетику вулканизации, но приводит к увеличению прочности при разрыве, сопротивлению раздиру и динамической выносливости вулканизатов.

Обычно для получения резин с высокими техническими свойствами требуется 3,0–5,0 мас. ч. оксида цинка (в зависимости от степени его дисперсности) и 1,0–2,0 мас. ч. жирных кислот. Однако в последнее время наблюдается тенденция к уменьшению концентрации оксида цинка в связи с его дефицитностью и к замене жирных кислот, получаемых из пищевого сырья, на синтетические аналоги [1, 4].

В зависимости от условий переработки и вулканизации резиновая смесь должна обладать строго определенным индукционным периодом, который не всегда может быть достигнут простым варьированием концентраций серы и ускорителя вулканизации. На практике для достижения требуемого индукционного периода используются специальные добавки – замедлители подвулканизации. Учитывая тенденцию, направленную на интенсификацию всех технологических операций при производстве резиновых изделий, и широкое применение ингредиентов, оказывающих отрицательное влияние на стойкость резин к подвулканизации, роль замедлителей подвулканизации в технологии резины непрерывно повышается.

К этому классу относятся вещества, увеличивающие продолжительность нахождения резиновой смеси в вязкотекучем состоянии при температурах изготовления и переработки, но не влияющие на скорость вулканизации и физико-механические свойства вулканизатов. Из значительного числа веществ, отвечающих вышеперечисленным требованиям, практическое применение нашли: фталевый ангидрид, бензойная кислота, а в последнее время N-циклогексилтиофталимид.

Эффективность действия замедлителей преждевременной вулканизации зависит от состава вулканизирующей группы и типа полимера. Так, фталевый ангидрид, хотя и понижает активность всех типов ускорителей, малоэффективен, особенно в присутствии ускорителей класса тиурамов и сульфенамидов. Кроме того, в его присутствии имеет место уменьшение скорости вулканизации, а

при концентрации более 0,6 мас. ч. наблюдается заметное снижение прочностных показателей вулканизатов.

Значительно большей активностью, особенно в комбинации с сульфенамидными ускорителями, обладает N-нитрозодифениламин, который не только эффективно воздействует на индукционный период резиновых смесей, но и в ряде случаев приводит к активированию процесса образования поперечных связей при температурах вулканизации. Однако его применение на сегодняшний день ограничено, так как продукты распада данного соединения окрашивают вулканизаты. Кроме того, при распаде N-нитрозодифениламина в условиях вулканизации возможно выделение оксидов азота, что может быть причиной появления пористости у резин.

Наибольшей активностью обладает N-циклогексилтиофталимид (торговые названия: сантогард PVI, вулкалент G, дуслин P, антискорчинг СТР), который по характеру воздействия на кинетику вулканизации наиболее близок к идеальному замедлителю подвулканизации. Заметное влияние на индукционный период оказывает уже 0,1 мас. ч. сантогарда PVI, причем, в резиновых смесях с сульфенамидными ускорителями имеет место линейная зависимость между концентрацией этого вещества и продолжительностью индукционного периода. При дозировке этого вещества до 0,4–0,5 мас. ч. сантогард PVI практически не оказывает заметного влияния на скорость вулканизации и важнейшие механические показатели вулканизатов.

Из практического опыта видно, что оптимальные концентрации для фталевого ангидрида составляют 0,5–1,0 мас. ч., а для N-циклогексилтиофталимида – 0,3–0,5 мас. ч. [2, 13].

При выборе состава вулканизирующей группы немаловажным фактором является токсичность компонентов. Очевидно, что во всех случаях следует отдавать предпочтение продуктам, обладающим наименьшим воздействием на организм человека.

1.5. Выбор наполнителей резиновых смесей



Наполнители являются одним из важнейших компонентов рецептур резиновых смесей, позволяющих эффективно воздействовать на комплекс химических, технологических, физико-механических и экономических показателей резин. Особое место среди них занимают тонкодисперсные материалы с диаметром

частиц менее 200 нм, так как только благодаря их использованию многие из синтетических каучуков нашли широкое применение. Так, например, ненаполненные вулканизаты на основе натрий-бутадиенового каучука имеют предел прочности при разрыве около 0,5–1,0 МПа, а при введении 50,0 мас. ч. технического углерода его значение повышается до 15–19 МПа.

По влиянию на технические свойства резин все известные наполнители делятся на две группы. К первой группе относятся наполнители, повышающие предел прочности при разрыве, раздире и сопротивления истиранию, называемые активными или усиливающими. Ко второй группе относятся наполнители (разбавители), которые улучшают перерабатываемость резиновых смесей и придают вулканизатам некоторые специфические свойства (тепло-, масло- и светостойкость, негорючесть и т. д.).

В литературе [11, 12] также приводится классификация наполнителей, применяемых в резиновой промышленности в зависимости от их удельной поверхности и влияния на твердость резин (табл. 11).

Таблица 11

Классификация наполнителей

Наименование	Удельная поверхность, м ² /г	Рост твердости резин, %
Неусиливающие наполнители	<4	Не более 2,5
Полуусиливающие наполнители	4–55	2,5–17,5
Усиливающие наполнители	55–250	17,5–80,0
Высокоусиливающие наполнители	>250	80–100

В качестве наполнителей каучуков могут применяться разнообразные твердые продукты неорганического и органического происхождения. Одним из наиболее распространенных видов наполнителей является технический углерод.

Тип технического углерода и его содержание выбирают с учетом воздействия этого продукта на физические свойства резин. Наполнение техуглеродом почти всегда преследует цель доведения резины до заданной твердости или условного напряжения при заданном удлинении и условной прочности при растяжении – это первичные показатели качества изделия.

Выбор этих показателей является оправданным, так как многие характеристики резин связаны с ними определенными корреляционными зависимостями. Они весьма чувствительны к отклоне-

ниям качественного или количественного составов резин, а также технологического регламента изготовления и переработки резиновых смесей.

При выборе технического углерода следует учитывать также его характеристики: размер частиц (дисперсность), удельную поверхность, содержание водорода и кислорода, структурность, оказывающие наибольшее влияние на основные свойства резин.

Так, условная прочность при растяжении резин связана с содержанием технического углерода и некоторыми другими факторами. С увеличением степени наполнения наблюдается рост прочности до некоторого максимального значения, после чего она падает. Концентрация технического углерода, при которой наблюдается максимум прочности, определяет максимум наполнения. Наибольшее по абсолютной величине увеличение (10–15 раз) прочности при прочих равных условиях наблюдается в резинах на основе некристаллизующихся каучуков (табл. 12).

Таблица 12

Изменение условной прочности при растяжении резин при введении технического углерода

Каучук	Условная прочность при растяжении, МПа	
	Ненаполненный вулканизат	Вулканизат, наполненный техническим углеродом
Бутадиенстирольный	3,5	24,6
Бутадиеннитрильный	4,9	28,1
Этиленпропиленовый	3,5	21,1
Акрилатный	2,1	17,6

В случае кристаллизующихся каучуков прирост прочности не превышает 30–50% по сравнению с ненаполненными резинами. Условная прочность при растяжении возрастает с уменьшением размера частиц при условии постоянства химической поверхности и структурности технического углерода. Этот эффект особенно ярко выражен в различных марках технического углерода вблизи оптимума наполнения. Как правило, для более дисперсных наполнителей оптимум наполнения наблюдается при меньшем содержании наполнителя. Для большинства широко используемых эластомеров показатель возрастает с увеличением содержания кислорода в наполнителе при прочих равных условиях. Условная прочность при растяжении, как правило, понижается с увеличением структурности технического углерода, однако при

повышенных температурах имеет место обратный эффект. При неоднородном распределении наполнителей или других ингредиентов наблюдается снижение прочности резин [5, 6].

Твердость резин также является функцией типа каучука, наполнителя и степени наполнения. Однако зависимость «твердость – наполнение» не носит экстремального характера и обычно возрастает с увеличением содержания технического углерода.

Установив предварительно значения твердости и условной прочности при растяжении, рассматривают другие важные свойства резин, определяющие эксплуатационные характеристики готового изделия. К таким свойствам относятся: относительное удлинение при разрыве; сопротивление многократному растяжению; накопление остаточной деформации при сжатии; гистерезисные свойства (например, полезная упругость и теплообразование); сопротивление тепловому старению; электрические свойства; сопротивление воздействию растворителей и т. д. В соответствии с заданным уровнем вышеперечисленных показателей и руководствуясь опытными данными о воздействии на них наполнителей, выбирают тип технического углерода и степень наполнения.

Тип технического углерода и его содержание оказывают значительное влияние практически на все технологические свойства резиновых смесей. Наличие в рецептуре резиновой смеси технического углерода является причиной увеличения вязкости, причем чем она больше, тем выше степень дисперсности наполнителя. Следует отметить, что на абсолютное значение вязкости смеси существенное влияние оказывает и тип полимера. Так, при равных степенях наполнения обычно наибольшая величина вязкости наблюдается у резин на основе бутадиен-стирольных каучуков, а наименьшая – у полиизопреновых и бутилкаучука.

В табл. 13 приведено обозначение марок технического углерода в различных нормативных документах [5, 6].

Качество резин находится в прямой зависимости от степени диспергирования наполнителей в каучуковой матрице, которая, в свою очередь, определяет время изготовления резиновой смеси. Экспериментальным путем установлено, что чем больше степень дисперсности технического углерода, тем труднее он диспергируется. Канальные марки наполнителя диспергируются труднее, чем печные. Высокоструктурный технический углерод вводится медленнее, но диспергируется в каучуках гораздо лучше. Скорость диспергирования, как правило, тем выше, чем больше жесткость

резиновой смеси, поэтому при наличии пластификаторов наблюдается уменьшение скорости диспергирования, особенно в смесях, наполненных канальным техническим углеродом.

Таблица 13

**Обозначение технического углерода
в различных нормативных документах**

По ГОСТ 7885-75	По ГОСТ 7885-86*	По ASTM D 1765-85	По ASTM D 1765-03
ПМ-130	–	SAF (сверхвысокоизносоустойчивый печной)	Серия N100: N110, N120, N121, N134
ПМ-105, ПМ-100	П245 П234	ISAF (промежуточный сверхвысокоизносоустойчивый)	Серия N200: N220, N231, N234, N299
ПМ-75	П324	HAF (высокоизносоустойчивый)	Серия N300: N326, N330, N339, N343, N347, N351, N358
ПМ-50	П514	FIF (высокоэкструзионный печной)	Серия N500: N539, N550
ПМ-30В, ПМ-30, ПГМ-33	П705 П702 П701	GPF (общего назначения печной)	Серия N600: N650, N660, N683
ПМ-15	П803	SRF (полуусиливающий печной)	Серия N700: N772, N774
ТГ-10	Т900	MT (средний термический)	Серия N900: N990

*Приблизительно эквивалентно зарубежным маркам

Наличие технического углерода в смеси оказывает влияние на усадку заготовок, полученных методом шприцевания или каландрования, которая обычно уменьшается при увеличении степени наполнения. Однако главным параметром, определяющим величину усадки, является структурность наполнителя, с увеличением которой усадка резиновых смесей уменьшается.

Технический углерод воздействует на ряд химических реакций как при вулканизации резиновых смесей, так и при эксплуатации резиновых изделий. В табл. 14 приведены основные области применения технического углерода различных марок [5, 6].

Существуют резиновые изделия, в которых технический углерод не эффективен. К таким изделиям относятся некоторые типы рукавов, применяемых при пескоструйной очистке в центробежных насосах для абразивных суспензий. Эти изделия работают в особых условиях истирания, требующих резин с более высокой упругостью.

**Области применения технического углерода
и особенности свойств резин с его содержанием**

Марка техуглерода	Свойства, придаваемые резине	Область применения
N110	Максимальное сопротивление трению, повышенные усиление и прочность при растяжении	Грузовые шины, шины для внедорожной техники, конвейерные ленты, тяжело-грузовое оборудование
N121	Максимальное сопротивление трению с улучшенным распределением	Грузовые шины, шины для внедорожной техники повышенного качества, комплектующие детали
N134	Сверхвысокое сопротивление истиранию	Грузовые шины, шины повышенного качества, комплектующие детали
N220	Превосходное сопротивление истиранию, высокая прочность при растяжении, хорошее сопротивление раздиру	Грузовые шины, шины повышенного качества, комплектующие детали, транспортные ленты
N234	Сверхвысокое сопротивление истиранию, превосходные износостойкость и способность к экструзии	Протекторы легковых и грузовых, авиационных шин и для внедорожной техники
N299	Хорошее сопротивление истиранию, хорошее сопротивление раздиру, повышенная прочность при растяжении	Легковые и грузовые шины, комплектующие детали
N326	Низкий модуль, хорошее сопротивление раздиру, хорошая усталостная прочность, хорошее сопротивление сгибанию	Боковина и каркас шин, ленты, втулки, трубки
N330	Хорошее сопротивление истиранию, высокая прочность, легкая обработка, хорошие прочность при растяжении, сопротивление раздиру	Протектор, корпус и боковины шин, комплектующие детали
N339	Превосходное сопротивление истиранию с высокой упругостью, превосходная ходимость и способность к экструзии	Протектор легковых шин, ленты, крепления, восстановленный протектор, массивные (литые) шины, маты, коврики
N343	Превосходная ходимость и технологичность	Протектор легковых шин, литые шины, крепления
N347	Превосходная обработка, масло-стойкость с низким набуханием	Преимущественно комплектующие детали

Марка техуглерода	Свойства, придаваемые резине	Область применения
N351	Хорошее сопротивление истиранию, легкая обработка	Шины для пассажирского транспорта с низким гистерезисом, комплектующие детали, кабели, покрытия
N550	Среднее сопротивление истиранию, высокие модуль и твердость, низкое набухание, гладкая поверхность при экструзии	Брекер, боковина, каркас шин; кабели, шланги, гладкие (экструзионные) изделия, ленты
N650	Умеренное усиление, высокий модуль, высокая твердость, низкое набухание, гладкая поверхность при экструзии	Каркас шин, транспортные ленты, шланги, защитные покрытия, кровля, фрикционные смазки
N660	Умеренное усиление, высокий модуль, высокая твердость, низкое набухание, гладкая поверхность при экструзии	Корпус, боковина шин, покрытия, кабель, рукава
N762	Умеренное усиление, высокие удлинение и упругость, низкое сопротивление сжатию	Детали шин, механические изделия, ленты, рукава, обувь, полые трубы, коврики, краситель для пластмасс, концентраты
N772	Умеренное усиление, высокая упругость, превосходные динамические свойства	Детали шин, комплектующие детали, шланги
N774	Умеренное усиление, высокая упругость, превосходные динамические свойства, низкий гистерезис	Детали шин, комплектующие детали, шланги, гладкие (экструзионные) изделия

Невозможно применение указанного наполнителя и в резинах, к которым предъявляются высокие диэлектрические требования. Некоторые изделия по соображениям сбыта не могут иметь черный цвет, например некоторые предметы санитарии, гигиены и другие виды товаров народного потребления, внешний вид которых у покупателей ассоциируется с их качеством.

Для подобных резин широко применяются разнообразные неактивные или малоактивные минеральные наполнители: мел, каолин, бентонит, диатомит, барит, тальк, гипс и т. п. Хотя эти наполнители и изменяют физические и технологические свойства, основной целью их применения является снижение стоимости резиновых смесей. Кроме того, при производстве резиновых изделий,

к которым не предъявляются высокие технические требования, часто используются сочетания с техническим углеродом. В табл. 15 представлена классификация неорганических наполнителей, применяемых в резиновой промышленности [2, 11, 12].

Таблица 15

Классификация неорганических наполнителей

Удельная поверхность, м ² /г	Твердость резин, усл. ед.	Степень усиления	Тип наполнителя
1,0	40,0	Неусиливающие	Твердые глины
1,0–4,0	41,0	Неусиливающие	Тальк, кремнезем, карбонат кальция
4,0–50,0	41,0–45,0	Полуусиливающие	Мягкие глины, карбонат кальция, тальк, кремнезем
55,0–250,0	45,00–6,05	Усиливающие	Твердые глины, белая сажа
250,0–600,0	75,0–80,0	Высокоусиливающие	Осажденная кремнекислота

Особое место в этом классе наполнителей занимает высокодисперсный диоксид кремния (белая сажа, коллоидная кремнекислота), относящийся к активным наполнителям и позволяющий получать высокопрочные резины на основе некристаллизующихся каучуков во всех случаях, когда применение технического углерода невозможно. Этот вид наполнителя имеет относительно высокую стоимость, поэтому его следует применять в тех случаях, когда требуемый комплекс свойств резин не может быть достигнут другими способами. Наиболее часто он применяется для усиления силоксановых каучуков, при этом имеет место увеличение морозостойкости, диэлектрических характеристик и теплостойкости резин при температурах выше 200°С.

В настоящее время белые сажи предлагается использовать во всех деталях шин (протектор, брекер, боковина, борт и др.) с улучшением ряда показателей резин (табл. 16–17). Введение коллоидной кремнекислоты в эластомерную композицию наряду с увеличением сопротивления порезам и расслаиванию рисунка протектора приводит к изменению степени сопротивления абразивному износу, улучшает сцепление шин с дорогой. Белая сажа в резинах является прекрасным антиоксидантом; она представляет

собой модифицирующую добавку, повышающую адгезию резины к синтетическим волокнам, тканям на их основе и металлам, недостижимую применением только техуглерода [3, 10, 13].

Таблица 16

Применение белых саж в шинных резинах

Деталь шины	Состав резины шин, мас. ч.			Улучшающийся показатель
	легковых	грузовых	тракторных и строительных машин	
Брекер	Техуглерод (45) Белая сажа (10)	Техуглерод (45) Белая сажа (10)	Техуглерод (45) Белая сажа (10)	Адгезия к металлокорду
Протектор	Техуглерод (30–35) Белая сажа (15–20)	Техуглерод (30–35) Белая сажа (20–25)	Техуглерод (30–35) Белая сажа (20–25)	Сопротивление выкрашиванию, сопротивление качению
		Техуглерод (30–35) Белая сажа (15–20)		
Боковина	Техуглерод (40) Белая сажа (10)	Техуглерод (40) Белая сажа (10)	Техуглерод (40) Белая сажа (10)	Сопротивление изгибу, ударопрочность

Поверхность частиц кремнекислоты сильно насыщена полярными силанольными и силоксановыми группами. Полярная поверхность имеет меньшее сродство к неполярным каучукам, в результате чего взаимодействие между частицами больше, чем с углеводородными молекулами каучука. Вследствие слабого взаимодействия с полимером кремнекислотные наполнители при равной удельной поверхности уступают техническому углероду по усиливающей способности. Для улучшения взаимодействия кремнекислот с каучуками общего назначения применяют специальные модификаторы – бифункциональные силаны.

Силаны, называемые по механизму действия соединяющими или модифицирующими агентами, при механическом смешении каучука с наполнителем при температуре 120–160°C химически взаимодействуют с силанольными группами поверхности частиц кремнекислоты. В результате поверхность покрывается привитыми молекулами модификатора и меняет свои физические свойства, а именно становится гидрофобной, и взаимодействие между частицами ослабляется, за счет чего наполнитель лучше диспергируется в объеме каучука.

Марки кремнекислоты и области ее применения в шинных резинах

Зеосил 1135 MP Зеосил 125 GR Ультрасил EXP-7006 Ультрасил VN-2 Перкасил KS-300 Белая сажа БС-120	Зеосил 1165 MP Зеосил 195 GR Ультрасил 7000 Ультрасил VN-3 GR Перкасил KS-408 Росил 175	Зеосил 1205 MR Зеосил 215 GR
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г		
120–140	160–180	200–220
Области применения		
Протектор зимних легковых шин и легковых шин с низким сопротивлением качению. Бокovina, брекер, каркас, гермослой, зона борта	Протектор легковых шин для комплектации автомобилей. Обеспечивается максимальное повышение сцепления с мокрой дорогой при хорошей износостойкости	Протектор грузовых шин. Протектор шин для бездорожья

При вулканизации молекулы силана за счет полисульфидных и меркаптогрупп вступают во взаимодействие с вулканизирующей группой и, в конечном итоге, с каучуком. В результате в резине резко возрастает доля связанного каучука, что приводит к улучшению комплекса свойств резин (повышению сопротивления локальным механическим воздействиям при одновременном снижении уровня теплообразования в изделиях при эксплуатации) [2, 3, 10–12].

1.6. Выбор пластификаторов (мягчителей)



Применение пластификаторов позволяет уменьшить трудности, возникающие при изготовлении резиновых смесей на основе каучуков с высокой молекулярной массой и композиций, наполненных техническим углеродом.

В качестве пластификаторов на практике используются разнообразные органические продукты, предназначенные, прежде всего, для повышения пластичности (уменьшения вязкости) и расширения интервала высокоэластического состояния полимерных материалов. Действие пластификаторов многообразно. При пластифицировании эластомеров изменяется температура стеклования, вязкотекучие и некоторые другие свойства, определяющие переработку резиновых смесей, а также эластичность вулканизатов. Понижение вязкости приводит к уменьшению энергозатрат

при смешении каучуков с ингредиентами, улучшению каландрования и шприцевания резиновых смесей и снижению температур на всех стадиях их переработки. В результате уменьшается опасность преждевременного начала вулканизации и открывается возможность увеличения содержания наполнителей в резиновой смеси, что положительно сказывается на стоимости резин.

Отдельные виды пластификаторов могут оказывать специфическое влияние на свойства резиновых смесей и вулканизатов: повышают клейкость и снижают усадку резиновых смесей при формовании и вулканизации; увеличивают динамическую выносливость, сопротивление старению, влагостойкость, горючесть и другие показатели вулканизатов.

Все пластификаторы по их влиянию подразделяются на две группы. К первой относят вещества, хорошо совмещающиеся с каучуками, понижающие их температуру стеклования, улучшающие эластичность и морозостойкость резин. Их обычно и называют пластификаторами. Ко второй группе относятся вещества, облегчающие переработку и снижающие вязкость резиновых смесей, но не влияющие на морозостойкость резин. В отличие от первой группы их называют мягчителями.

Многие пластификаторы, применяемые в технологии резины, имеют:

- хорошую совместимость с полимерами;
- химическую и термическую стойкости на всех стадиях производства и при эксплуатации резиновых изделий;
- низкую летучесть при температурах переработки и вулканизации резиновых смесей (малое парциальное давление паров) и отсутствие неприятного запаха;
- малое изменение вязкости в широком интервале температур;
- низкую токсичность;
- отсутствие или незначительное влияние на кинетические параметры вулканизации;
- низкую стоимость.

В настоящее время на практике используется более 500 разнообразных продуктов, которые удовлетворяют вышеперечисленным требованиям. Основная масса пластификаторов применяется в резиновых смесях на основе карбоцепных полимеров общего назначения, сырьем для получения которых служит нефть, реже продукты переработки каменного угля и некоторые искусственные и синтетические вещества [2, 7, 13].

Нефтяные масла представляют собой сложный комплекс парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. В зависимости от химического состава и соотношения отдельных групп углеводородов нефтяные масла классифицируются (табл. 18) по типам (ароматическое, нафтеновое и парафиновое) и подтипам (относительно нафтеновое, относительно ароматическое, среднеароматическое, высокоароматическое) [11, 12].

Таблица 18

Классификация технологических нефтяных масел

Показатель	Парафиновое	Относительно нафтеновое	Нафтеновое	Относительно ароматическое	Ароматическое	Среднеароматическое	Высокоароматическое
Вязкостно-весовая константа	0,790–0,819	0,820–0,840	0,850–0,899	0,900–0,939	0,940–0,999	1,000–1,050	>1,050
Тип масла по ASTM 2226	104B	104A	103	102	101		
Содержание, мас. %:							
– асфальтенов	≤0,1		≤0,3	≤0,5		0,75	
– полярных соединений	≥1		≤6	≤12		≤25	
– насыщенных соединений	≥65		35,1–65,0	20,1–35,0		≤20	

При определении конкретного типа пластификатора для резиновой смеси необходимо выбирать тот, который будет хорошо совмещаться с выбранным типом каучука. В качестве критерия совместимости следует использовать параметры растворимости каучука и пластификатора. Каучук и пластификатор, как правило, совместимы, когда их параметры растворимости совпадают или их различия незначительны. Общее содержание пластификаторов в резиновой смеси зависит от типа и количества применяемых ингредиентов, а также от химической природы каучука и его исходной пластичности или вязкости. Большинство пластификаторов применяются в количестве 2,0–20,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. При производстве изделий со специфическими свойствами их содержание может быть увеличено до 30,0 мас. ч. и более.

В табл. 19 приведено влияние типов нефтяных масел на свойства эластомерных композиций.

Таблица 19

Влияние типов нефтяных масел на технологические свойства смесей и физико-механические показатели вулканизатов

Свойства смесей и резин	Тип масла		
	Ароматическое	Нафтенное	Парафиновое
Технологические свойства смесей	Очень хорошие	Хорошие	Удовлетворительные
Сопротивление выцветанию	Плохое	Хорошее	Очень хорошее
Устойчивость окраски	Плохая	Хорошая	Очень хорошая
Наполнение смесей	Очень хорошее	Хорошее	Удовлетворительное
Влияние на деструкцию	Удовлетворительное	Хорошее	Очень хорошее
Прочностные свойства	Очень хорошие	Хорошие	Удовлетворительные
Эластические свойства	Удовлетворительные	Хорошие	Очень хорошие
Низкотемпературные свойства резин	Плохие	Хорошие	Очень хорошие
Сопротивление теплообразованию	Плохое	Хорошее	Очень хорошее

Введение пластификаторов в кристаллизующиеся каучуки (изопреновые, хлоропреновые) приводит к существенному уменьшению кристаллизваемости последних, что ухудшает прочностные свойства резин. Поэтому для улучшения технологических свойств резиновых смесей на основе указанных каучуков и некоторых характеристик вулканизатов пластификаторы применяются в небольших количествах (до 10,0 мас. ч.).

В резинах на основе неполярных каучуков в соответствии с принципом совместимости, как правило, используются пластификаторы нефтяного происхождения, а на основе полярных (хлоропреновых, бутадиен-нитрильных и др.) – синтетические сложные эфиры фталевой, себаценовой, адипиновой и некоторых других органических кислот. В этом случае, кроме улучшения технологических свойств резиновых смесей, имеет место повышение морозостойкости резин.

Для каучуков с малой непредельностью не рекомендуется применять ненасыщенные пластификаторы при использовании

серной вулканизирующей группы. Введение подобных продуктов приводит к резкому снижению скорости вулканизации (в отдельных случаях может наблюдаться подавление процесса).

В резинах с высокой термостабильностью (на основе акрилатных, силоксановых и фторкаучуков) обычно пластификаторы не применяются из-за резкого снижения теплостойкости резин. Для улучшения технологических свойств этих резиновых смесей в отдельных случаях в качестве пластификаторов могут применяться низкомолекулярные (жидкие) каучуки, способные полимеризоваться в условиях вулканизации [2, 7, 9].

1.7. Противостарители



При длительном хранении или эксплуатации каучука, резиновых смесей или резиновых изделий изменяются их физические, химические и механические свойства. Особенно интенсивно эти изменения протекают в вулканизатах на основе высоконенасыщенных каучуков, которые являются исходными материалами для производства самых массовых видов продукции резиновой промышленности.

Причиной изменения свойств резин чаще всего является окисление каучуков, причем воздействие тепла, света, ионизирующих излучений, механических деформаций активизирует процесс окисления.

Воздействие кислорода на резины на основе большинства синтетических каучуков проявляется в дальнейшем структурировании материала, снижении эластичности и увеличении твердости. В резинах на основе изопреновых каучуков и бутилкаучука преобладающим является процесс деструкции молекул полимера, приводящий к уменьшению условного напряжения при заданном удлинении, сопротивлению разрыву и раздиру, а также увеличению остаточной деформации.

В атмосферных условиях под влиянием ультрафиолетового излучения и озона протекает процесс светоозонного старения резин. В случае, если резина находится в растянутом состоянии, основным агрессивным фактором является озон. Под влиянием озона на поверхности резины возникают трещины, расположенные перпендикулярно направлению действия напряжений. Разрастание трещин приводит к разрушению материала. В этих условиях свет, как правило, ускоряет процесс старения. В недеформированном состоянии старение резины в атмосферных условиях вызывается,

главным образом, воздействием солнечной радиации и проявляется в образовании мелкой сетки трещин на поверхности, а также в изменении механических свойств. Следует отметить, что наименьшей светоозонной стойкостью обладают резины на основе высоконасыщенных каучуков, причем световое старение с наибольшей скоростью протекает в резинах без технического углерода.

Очевидно, что надежность и продолжительная работоспособность резиновых изделий зависит от степени подавления процессов старения. Вследствие чрезвычайного разнообразия условий эксплуатации резин для их защиты от старения используется специальная группа веществ – противостарители, состоящая из антиоксидантов, антиозонантов, противоутомителей, светостабилизаторов, антирадов, защитных восков и других продуктов [2, 3, 14, 15].

Для защиты резин от теплового старения применяют антиоксиданты двух типов: производные ароматических аминов и фенолы. При выборе типа и концентрации антиоксиданта необходимо учитывать реакционную способность каучука по отношению к кислороду, а также влияние компонентов резиновой смеси на процесс окисления.

Так, технический углерод, с одной стороны, адсорбирует ингибиторы окисления и снижает сопротивление резин старению, с другой – связывает свободные радикалы и тем самым уменьшает скорость окисления полимера.

Ускорители вулканизации и продукты их превращения могут подавлять отдельные стадии процесса окисления. Например, 2-меркаптобензтиазол (каптакс), тиурамсульфиды, дитиокарбаматы вызывают разложение гидропероксидов по молекулярному механизму и таким образом препятствуют развитию автокаталитической стадии процесса окисления.

Различным образом на поведение резин при старении влияет природа вулканизационной сетки. В серных вулканизатах при умеренной температуре (до 70°C) свободная сера и сульфидные поперечные связи замедляют окисление. Однако при более высоких температурах наблюдается ускорение процесса старения [1, 2, 14].

Наибольшей противоокислительной активностью обладают производные вторичных аминов ароматического ряда, однако продукты их превращений окрашены, что препятствует применению их в белых и цветных резинах. Для последних используются менее эффективные антиоксиданты (производные фенолов и некоторые фосфор- и серосодержащие ароматические соединения),

продукты окисления которых не окрашены. Изменение цвета обусловлено миграцией противостарителя и физическим переходом в соседний материал. Степень и интенсивность изменения цвета определяются химической природой стабилизатора и его подвижностью.

Таким образом, для светлоокрашенных изделий не следует использовать аминные противостарители. В этом случае выбирают фенольные типы противостарителей. Для резин, содержащих технический углерод, обесцвечивание менее проблематично и применяются более сильные аминные противостарители. Для областей применения, где миграционное изменение цвета является проблемой, могут быть использованы высокоэффективные фенольные или низколетучие аминные противостарители, которые незначительно склонны к контактному изменению цвета [1, 2, 9].

Большое значение имеет растворимость противостарителей в каучуке (табл. 20). Наибольшие затруднения вызывают вещества, растворимые при повышенных температурах и малорастворимые при пониженных. Такие продукты интенсивно мигрируют на поверхность вулканизатов, что существенно снижает их защитное действие. В идеальном случае желательно, чтобы растворимость в каучуке была высокой, а в воде и органических растворителях – низкой. Растворимость в каучуке и в контактирующей среде приводит к разложению и переносу части противостарителя в контактирующую среду, а следовательно, и к уменьшению его содержания в объеме резинового изделия [11, 12].

Таблица 20

Растворимость в каучуках некоторых промышленных стабилизаторов

Стабилизатор	Растворимость при 20–25°C, г/100 г		
	Натуральный каучук	Полибутадиеновый каучук	Бутадиенстирольный каучук
Фенил-β-нафтиламин	0,8–1,1	1,2–2,3	1,6–2,1
N,N'-дифенил- <i>n</i> -фенилендиамин	0,30	0,70	0,60
N-изопропил-N-фенил- <i>n</i> -фенилендиамин	1,0–3,4	0,6–1,7	1,9–9,3
N-(1,3-диметилбутил)-N-фенил- <i>n</i> -фенилендиамин	4,1	6,8	8,1
2,2'-метилен-бис(4-метил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	1,2–7,0	1,8–6,5	1,6–7,6

Особенно важна растворимость антиозонантов в каучуке, поскольку их эффективность зависит от высокого содержания противостарителя, его растворимости и подвижности. Озон настолько активен, что вступает во взаимодействие с поверхностью каучука еще до того, как пройдет его значительная диффузия. Таким образом, антиозонант должен быть растворим в каучуке и должен мигрировать на поверхность, чтобы проявлялось его эффективное действие. Скорость миграции зависит не только от молекулярного веса, но и от растворимости в каучуке. Подвижность и эффективность миграции антиозонанта к поверхности обеспечивает эффективную защиту от воздействия озона.

Растворимость противостарителя в каучуке зависит от его химической структуры и температуры. Плохая растворимость приводит к выцветанию, когда содержание превышает предел растворимости. Выцветание – это накопление ингредиента смеси в кристаллической форме на поверхности вулканизированной или невулканизированной смеси. Выцветание происходит, когда ингредиент быстро кристаллизуется, имеет ограниченную растворимость в каучуке и находится в резиновой смеси при содержании, превышающем предел растворимости. Примером этого являются диарилпарафенилендиамины (ДАПФДА). Выцветание кристаллического или полукристаллического воска на поверхность резинового изделия создает пассивный барьер для озона. В статических условиях этот восковый поверхностный барьер защищает резину от разрушения под действием озона. Однако в динамических условиях при изгибании резины восковая защитная поверхность растрескивается и расслаивается. В таких случаях разрушение в результате озонного старения может быть существенным, поскольку озон будет действовать в трещинах защитной восковой поверхности.

Для защиты от действия озона применяются совместно химические и физические противоозоностарители (антиозонанты). Эта комбинация обеспечивает улучшенную защиту по сравнению с тем, когда они используются по отдельности. Выцветание в невулканизированных смесях может вызвать ухудшение адгезии между слоями многослойных изделий как при сборке, так и при эксплуатации. Фенольные и фосфитовые антиоксиданты, как правило, имеют приемлемую растворимость в каучуке, и выцветание при использовании оптимальных их количеств не происходит.

К химическим антиозонантам с высокой активностью относятся алкил- и арилзамещенные *n*-фенилендиамины, а также продукты

конденсации анилина или *n*-этоксанилина с ацетоном. Для защиты цветных резин применяются фенолсульфиды. Оптимальное содержание химических антиозонантов составляет 2,0–5,0 мас. ч.

Физическими антиозонантами являются алифатические и нафтеновые углеводороды, по свойствам подобные воскам, содержащиеся в цепи 20–50 атомов углерода. Защитное действие этих соединений связано с образованием на поверхности резин пленки, малопроницаемой для озона, максимальный эффект наблюдается при содержании этих веществ 2,0–3,0 мас. ч. Следует учитывать, что воскоподобные материалы эффективны только в резинах, не подвергающихся динамическим нагрузкам из-за низкой эластичности защитной пленки.

Растворимость противостарителей в растворителях и в воде также очень важна. Их экстракция при эксплуатации, например, в случае гидравлических рукавов или изделий, подвергающихся действию чистящих и моющих средств, стиральных машин или сухой чистки, может стать серьезной проблемой.

Одним из важных свойств противостарителей является его летучесть. Летучесть определяют как молекулярный вес, так и химическая структура молекулы. В целом чем больше молекулярный вес, тем ниже летучесть. Тип молекулы, однако, имеет большее влияние, чем молекулярный вес. Например, затрудненные фенолы имеют небольшую склонность к образованию водородных связей и гораздо более летучи по сравнению с аминными противостарителями с таким же молекулярным весом.

На всем протяжении срока эксплуатации резинового изделия летучесть является важным показателем с точки зрения снижения содержания противостарителя. Уменьшение содержания противостарителя зависит от площади поверхности изделия (отношения поверхности к объему), температуры эксплуатации и циркуляции воздуха по поверхности. Летучесть противостарителя оказывает влияние на результаты испытания резин, и полученные данные могут меняться в широких пределах в зависимости от летучести противостарителя и использования открытых или закрытых камер, в которых проводят старение. Использование отдельных обогреваемых камер для каждого образца препятствует перекрестному загрязнению.

Устойчивость противостарителя к действию тепла, кислорода и т. д. является важным показателем в случае, когда требуется его максимальная эффективность в течение длительного времени. Противостарители на основе затрудненных фенолов не должны нагре-

ваться в присутствии веществ кислой природы, поскольку может произойти dealкилирование и снижение эффективности. Многие антиоксиданты подвергаются окислительным реакциям, что приводит к окрашиванию образцов. Наиболее чувствительны к этому аминные антиоксиданты. В этом случае они первыми реагируют с кислородом, что и обеспечивает невредимость резинового изделия.

При выборе противостарителей следует учитывать их реакционную способность. Первичные противостарители являются донорами атома водорода и реагируют как агенты обрыва цепи, ингибируя свободнорадикальную цепную реакцию окисления. Вторичные противостарители разлагают пероксиды. Они превращают пероксиды в более стабильные продукты, без развития опасных свободнорадикальных цепных реакций [2, 5, 6].

Основные виды резиновых изделий (шины, конвейерные ленты, ремни, рукава и т. д.) в процессе эксплуатации подвергаются различным видам деформаций, при этом имеет место специфический вид старения эластомеров – утомление. При этих условиях эксплуатации необратимые изменения свойств материала происходят как вследствие развития химических процессов, активированных механическими напряжениями, так и вследствие непосредственного механического разрушения. Роль каждого из процессов определяется в значительной степени природой каучука и режимом деформации.

Сопротивление резин действию многократных деформаций (усталостная прочность) может быть значительно повышено введением противоутомителей. Большинство из них хорошие антиоксиданты. Наряду с этим известно, что далеко не все вещества, способные ингибировать окислительные процессы, являются хорошими противоутомителями. Наиболее высоким защитным действием в условиях многократных деформаций обладают вторичные ароматические амины: в частности, N,N'-замещенные парафенилендиамины и производные дифениламина.

Светлые резины защищают от воздействия солнечной радиации использованием неокрашивающих антиоксидантов в сочетании со светофильтрами (красителями, производными бензохинона и др.).

Современные рецептуры, как правило, содержат как минимум два вещества, предназначенные для защиты резин от старения. Причина применения нескольких противостарителей, с одной стороны, обусловлена отсутствием универсальных продуктов, а с другой – возможностью существенного повышения защитного

действия. Так, хорошо известен эффект возрастания активности системы, состоящей из замещенных фенолов, аминов и эфиров фосфористой кислоты; аминов и сульфидов (некоторых ускорителей вулканизации, например каптаксов).

В некоторых случаях можно повысить активность противостарителей добавкой соединений, которые сами не являются противостарителями. Например, фосфорная кислота не проявляет заметной противокислительной активности, однако в комбинации с некоторыми видами противостарителей увеличивает сопротивление резин старению.

Определение оптимального содержания противостарителя является сложной задачей, решение которой зависит от стоимости, типа полимера, конечного применения изделия, требований к окрашиванию, ограничений по растворимости и т. д. Для большинства веществ оптимум определяется по результатам лабораторных испытаний на старение. Количество, превышающее оптимальное, нежелательно, поэтому стремятся применять такое количество противостарителя, чтобы его оптимальная концентрация сохранялась даже после продолжительного использования и при котором часть вещества могла бы разложиться или перейти в неактивную форму. Как правило, с увеличением содержания противостарителей эффективность их действия возрастает. Однако для многих соединений существует оптимальная концентрация, выше которой эффективность действия противостарителей не увеличивается, а в отдельных случаях – падает. Оптимальное содержание противостарителей устанавливается с учетом условий эксплуатации резиновых изделий и экономических соображений. В большинстве случаев оно составляет 0,5–5,0 мас. ч., причем для изделий, эксплуатирующихся условия повышенных температур и многократных деформаций, применяются наибольшие концентрации. В целом парафенилендиамины обеспечивают лучшую стойкость к окислению при 0,5 мас. ч. и лучшую озоностойкость при содержании от 2,0 до 4,0 мас. ч. В данном случае растворимость становится лимитирующим фактором, особенно при использовании диарилпарафенилендиаминов. Фенольные антиоксиданты эффективны при содержании от 0,5 до 1,0 мас. ч. Эксплуатационные характеристики не всегда улучшаются при увеличении содержания антиоксидантов. При определении концентрации противостарителей необходимо учитывать, что при хранении для защиты каучуков от действия кислорода в них на стадии получения вводят 1,0–2,0 мас. ч. указанных продуктов [2, 10].

Таким образом, при выборе противостарителей следует учитывать летучесть, влияние на технологические свойства резиновых смесей (склонность к преждевременной вулканизации, пластоэластические характеристики и др.), кинетику вулканизаций и технические параметры вулканизаторов. Необходимо отдавать предпочтение тем соединениям, которые не оказывают заметного влияния на данные характеристики.

1.8. Технологические добавки

Технологические добавки – это химические вещества, которые при введении в резиновую смесь в относительно небольшом количестве облегчают изготовление и переработку резиновых смесей и улучшают ряд технологических и технических свойств эластомерных композиций, а также резинокордных систем. В идеальном случае улучшение технологических свойств достигается без отрицательного влияния на физико-механические свойства получаемой резины.

К технологическим добавкам относится широкий круг химических веществ, начиная с органических ускорителей пластикации, смолообразных гомогенизаторов и веществ, повышающих клейкость, и заканчивая солями жирных кислот, которые улучшают диспергирование наполнителей и уменьшают вязкость смеси как смазки на молекулярном уровне. Эти и много других типов химических веществ влияют на разнообразные аспекты переработки резиновых смесей: например, подобно ускорителям пластикации, они могут уменьшать молекулярный вес полимера при пластикации или на первых этапах смешения. Добавки могут быть использованы для воздействия на качество смешения или поведение резиновой смеси на последующих стадиях переработки, таких как шприцевание, каландрование или при других способах формования.

Необходимо внимательно подходить к выбору технологической добавки, чтобы сохранить баланс между эффективностью переработки и эксплуатационными характеристиками изделия. В этом отношении наиболее правильным является рассматривать требования по технологическим свойствам на первой стадии разработки рецептуры, а не обнаруживать сложности при переработке после того, как резина была разработана с учетом необходимых по спецификации определенных конечных свойств и запущена в производство. Если технологическая добавка вводится в рецептуру

резиновой смеси на стадии разработки, то тогда можно одновременно оптимизировать как конечные свойства изделия, так и технологические свойства резиновой смеси.

В странах СНГ отсутствует классификация и четкое разделение по назначению применяемых технологических добавок. Они являются, в основном, побочными продуктами производства различных предприятий нефтехимического и лесохимического комплекса. В литературе приводится классификация технологических добавок в соответствии с тем действием, которое они оказывают (табл. 21) [11, 12].

Таблица 21

Типы технологических добавок в соответствии с оказываемым ими действиями

Тип технологических добавок	Состав
Пластицирующие добавки	Пентахлортиофенол и его цинковые соли Диарилсульфиды
Диспергаторы	Жирные кислоты Соли жирных кислот Сложные эфиры жирных кислот Углеводороды с низкой молекулярной массой
Гомогенизаторы	Углеводородные смолы Производные жирных кислот Битумы
Повысители клейкости	Фенольные смолы Инден-кумароновые смолы Углеводородные смолы

1.9. Состав и форма записи рецептур резиновых смесей



В наиболее общем виде резиновая смесь содержит следующие ингредиенты:

- каучук (или несколько каучуков), каучукоподобные полимеры, регенерат;
- вулканизирующую систему, в том числе вулканизирующий агент; первичные и вторичные ускорители; активаторы вулканизации; вещества, снижающие активность ускорителей в подготовительных процессах (замедлители преждевременной вулканизации, антискорчинги); акцепторы галогенводородов (при использовании галогенсодержащих каучуков);

- наполнители;
- мягчители или пластификаторы;
- технологические и модифицирующие добавки, в том числе вещества, улучшающие диспергируемость; повышающие когезионную прочность, клейкость и адгезию к армирующим материалам; предотвращающие образование пор в изделиях, коррозию прессформ и контактирующих металлических поверхностей, прилипание к пресс-формам и технологическому оборудованию;
- защитные добавки (стабилизаторы) против термического, термоокислительного, озонного, радиационного, биологического и других видов старения.

Разнообразие рецептур определяется выбором ингредиентов для достижения определенных свойств. Могут быть выбраны различные каучуки и их смеси, разнообразные вулканизирующие системы и комбинации наполнителей и мягчителей. На разработку рецептур, обеспечивающих получение резин хорошего качества и при этом конкурентоспособных, можно потратить длительное время и существенные материальные вложения.

Разработка рецептур резиновых смесей состоит из нескольких этапов:

- 1) опробование резиновых смесей в лабораторных условиях с проведением физико-механических испытаний резин и последующее внесение в рецептуру поправок;
- 2) опробование резиновых смесей в производственных условиях на всех основных стадиях производства и последующее внесение в рецептуру дополнительных поправок;
- 3) проверка качества резины (в случае необходимости) при эксплуатации пробной партии изделий.

После всестороннего опробования резиновой смеси рецептура может быть принята для выпуска массовой и серийной продукции.

В зависимости от состава и количества входящих в резиновую смесь компонентов различают ненаполненные и наполненные смеси (табл. 22) [5].

Ненаполненная смесь отличается высоким содержанием каучука (90–92%), в ее состав, кроме каучука и серы, входят ускорители, активаторы и противостарители. Наполненные резиновые смеси содержат еще и наполнители. Содержание каучука в этих смесях составляет 30–90%.

Ненаполненные резиновые смеси из синтетических каучуков обычно не применяются для изготовления изделий, так как они

труднее поддаются обработке и не могут обеспечить нужные физико-механические свойства. Для осуществления проверки качества каучука при поступлении его на предприятия разработаны стандартные рецептуры, в составе которых наполнитель может не применяться.

Таблица 22

Рецептуры стандартных ненаполненной и наполненной резиновых смесей на основе НК

Наименование ингредиентов	Содержание, мас. ч.	
	Ненаполненная	Наполненная
НК	100,00	100,00
Сера техническая	3,00	2,25
Каптакс (2-меркаптобензтиазол)	0,70	—
Сантокур TBBS (<i>трет</i> -бутил-2-бензтиазолилсульфенамид)	—	0,70
Оксид цинка	5,00	5,00
Стеариновая кислота	0,50	2,00
Техуглерод типа N330	—	35,00

Рецептура резиновой смеси составляется в расчете на 100 мас. ч. каучука, причем общее содержание одного или двух различных каучуков принято за 100 мас. ч. Все некаучуковые ингредиенты представлены в расчете на 100 мас. ч. каучука, что дает возможность легко корректировать состав вулканизирующей группы, наполнителя и т. д., учитывая, что между различными компонентами и каучуком существуют относительные пропорции. Таким образом, не требуется делать пересчет содержания других компонентов после того, как установлено количество одного или двух компонентов.

Рецептура резиновой смеси записывается в пяти формах:

- массовых частях на 100 мас. ч. каучука (основной вариант);
- массовых процентах;
- объемных процентах;
- объемных частях;
- килограммах (граммах) на одну заправку смесительного оборудования (рабочая рецептура).

Ингредиенты резиновой смеси часто помимо своего основного назначения могут выполнять и другие функции. Например, продукты взаимодействия вулканизирующей системы (тетраметилтиуррамдисульфид и оксид цинка) являются эффективными антиокси-

дантами. Технический углерод может выполнять функции антиоксиданта, а диоксид кремния – служить модификатором адгезии. Жидкие хлорпарафины одновременно являются антипиренами и мягчителями.

Более того, в зависимости от состава резиновой смеси ее компоненты могут выполнять совершенно противоположные функции. Например, 2-меркаптобензтиазол и ди(2-бензтиазолил)дисульфид ускоряют серную вулканизацию изопренового и бутадиен-стирольного каучуков, но замедляют сшивание хлоропренового и хлорбутилкаучука. Аналогичный эффект наблюдается при добавлении смол, содержащих метилольные группы, в резиновые смеси на основе бутилкаучука, вулканизуемые серой с ускорителями.

В зависимости от назначения резиновой смеси и технологии изготовления из нее изделий состав и содержание ингредиентов существенно изменяется. Свойства резины на основе каждого конкретного каучука можно улучшить рецептурными приемами только до определенной степени, то есть другие ингредиенты резиновой смеси лишь способствуют наиболее полной реализации свойств каучука.

Наличие рецептуры резиновой смеси позволяет осуществлять ее изготовление с использованием различных видов смесительного оборудования. В настоящее время наиболее широко для изготовления резиновых смесей применяются резиносмесители закрытого типа и вальцы. Для того чтобы определить навески ингредиентов на одну заправку для изготовления смеси определенного состава необходимо знать массу заправки G (кг):

$$G = V \cdot \rho,$$

где V – объем единовременной заправки, м^3 ; ρ – плотность резиновой смеси, $\text{кг}/\text{м}^3$.

В свою очередь объем единовременной заправки зависит от вида применяемого оборудования и полезного использования объема смесительной камеры. Для резиносмесителя полезный объем составляет, как правило, 0,53–0,65 его полного объема. Объем единовременной загрузки на вальцы V_3 (м^3) приближенно можно определить по формуле

$$V_3 = 0,065 \cdot D \cdot L,$$

где 0,065 – эмпирический коэффициент; D – диаметр рабочей поверхности вала, м; L – длина рабочей поверхности вала, м.

Плотность резиновой смеси $\rho_{см}$ рассчитывают по формуле

$$\rho_{см} = m_{общ} / V_{общ},$$

где $m_{общ}$ – суммарная масса всех ингредиентов, входящих в состав резиновой смеси, кг; $V_{общ}$ – суммарный объем всех ингредиентов, м³.

Навеска каждого ингредиента P (кг) на одну заправку:

$$P = g \cdot G / \Sigma g,$$

где g – содержание одного ингредиента, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука; Σg – содержание всех ингредиентов, входящих в состав смеси, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Содержание каучука и ингредиентов C (мас. %):

$$C = m \cdot 100 / m_{общ},$$

где m – масса одного ингредиента, входящего в состав смеси, кг.

Объем каучука и ингредиентов V (м³):

$$V = m / \rho,$$

где ρ – плотность соответствующего ингредиента, входящего в состав смеси, кг/м³.

Объемные проценты определяют по формуле

$$C' = V \cdot 100 / V_{общ},$$

где V – объем соответствующего ингредиента, входящего в состав смеси, м³.

В табл. 23 приведен расчет навесок компонентов для резиновой смеси на основе СК(М)С-30АРКМ-15 при изготовлении ее на лабораторном резиносмесителе с объемом единовременной заправки $2 \cdot 10^{-3}$ м³.

Таблица 23

Расчет навесок ингредиентов на одну заправку

Наименование каучука и ингредиентов	Массовые части на 100 мас. ч. каучука	Массовые проценты	Плотность каучука и ингредиентов, кг/м ³	Объем каучука и ингредиентов, м ³	Объемные проценты	Расчетная навеска компонентов на одну заправку, кг
1	2	3	4	5	6	7
СК(М)С-30АРКМ-15	100,00	53,19	960	0,10417	63,40	1,220
Сера молотая	1,50	0,80	2050	0,00073	0,44	0,018
Сульфенамид Ц	2,50	1,32	1300	0,00192	1,17	0,030

Окончание табл. 23

1	2	3	4	5	6	7
Белила цинковые	3,00	1,60	5470	0,00055	0,33	0,037
Стеариновая кислота	2,00	1,06	950	0,00210	1,28	0,024
Замедлитель подвулканизации	0,50	0,27	1500	0,00033	0,20	0,006
Битум нефтяной	5,00	2,66	1000	0,00500	3,04	0,061
Пластификатор нефтяной	17,00	9,04	970	0,01753	10,67	0,208
Противостаритель	0,50	0,27	1150	0,00043	0,26	0,006
Защитный воск	1,00	0,53	1010	0,00099	0,60	0,012
Техуглерод типа НАФ	55,00	29,26	1800	0,03056	18,61	0,672
<i>Итого</i>	188,00	100,00	–	0,16431	100,00	2,294

При замене одного компонента другим очень важно знать его содержание в смеси в объемных процентах, так как действие этого компонента в резине зависит не только от массового, но и от объемного содержания его в смеси [2].

2. ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ РЕЦЕПТУР РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

2.1. Резиновые смеси для плоских приводных ремней и конвейерных лент

Большая часть современных машин, станков и механизмов приводится в движение посредством передачи вращения от двигателя. Наиболее часто применяется ременная передача, которая осуществляется главным образом с помощью приводных прорезиненных ремней.

Плоские приводные ремни работают на шкивах с цилиндрической или слегка выпуклой поверхностью. Поперечное сечение их прямоугольное. Плоские приводные ленты применяют в качестве тягового элемента на различных установках мощностью до 1500 кВт, устанавливаются с надлежащим начальным натяжением, передают крутящий момент вращения за счет трения о поверхность шкивов.

Лента – гибкий элемент транспортирующей установки, передающий тяговое усилие от приводного барабана и несущий транспортируемый груз. Конвейеры – наиболее обширная область применения лент. Они обеспечивают устойчивые и мощные грузопотоки, допускают высокую степень автоматизации и хорошо себя зарекомендовали в различных условиях эксплуатации. Наиболее распространенные ленточные конвейеры применяют на горных предприятиях, в промышленности строительных материалов, черной и цветной металлургии, угольных шахтах и других отраслях народного хозяйства. Конвейерная лента – наиболее долговечный и самый дорогостоящий элемент конвейерной установки. Они должны обладать прочностью, гибкостью, ограниченным удлинением, а также износостойкостью рабочей поверхности.

В производстве плоских приводных ремней и конвейерных лент используются три типа резиновых смесей: для каркаса (промазочные), прослоечные (сквиджевые) и обкладочные.

Промазочная смесь должна быть пластичной, чтобы легко втираться в ткань, и клейкой – для лучшего сцепления с другими частями ленты. В то же время смесь не должна быть очень липкой.

В табл. 24 приведены примерные рецептуры для плоских приводных ремней и конвейерных лент.

Таблица 24

**Примерные рецептуры резиновых смесей
для плоских приводных ремней и конвейерных лент**

Наименование ингредиентов	Прослойка (сквидж) для плоских приводных ремней на основе БКНЛ-65	Обкладка плоских приводных ремней	Промазочная смесь для сердечников конвейерных лент на основе ТЛК-200	Прослойка (сквидж) для конвейерных лент на основе тканей из химических волокон
СКИ-3	60,00	—	100,00	70,00
СКМС-30РП	40,00	—	—	—
СКМС-30АРКМ-15	—	100,00	—	30,00
Регенерат	—	—	20,00	—
Сера	2,00	3,00	2,50	2,50
Сульфенамид Ц	0,80	—	—	0,50
Каптакс	—	1,00	0,70	—
Тиурам Д	—	1,00	0,20	—
Фталевый ангидрид	—	—	0,30	0,50
Белила цинковые	5,00	3,00	3,00	3,00
Стеариновая кислоты	1,20	1,00	6,00	—
Диафен ФП	1,00	1,00	0,50	—
Технический углерод П803	30,00	—	—	45,00
Технический углерод П324	20,00	62,00	—	—
Технический углерод Т900	—	—	26,00	—
Каолин	20,00	11,00	—	—
Белая сажа БС-150	—	—	—	4,00
Инден-кумароновая смола	9,00	—	14,00	1,00
Масло ПН-6	10,00	9,00	—	—
Рубракс	—	8,00	10,00	5,00
Канифоль	—	—	3,00	—
Масло вазелиновое	—	—	—	10,00
Модификатор РУ	—	—	—	4,00
Резорцин	—	—	—	2,00
Эластопар	—	—	—	1,00
<i>Итого</i>	200,00	200,00	186,20	178,50
Теоретическая плотность смеси, кг/м ³	1160,0	1180,0	1080,0	1140,0

Резиновые смеси для каркаса должны обладать высокой пластичностью (0,5 – для промазочных и 0,4 – для прослоенных), чтобы обеспечить глубокое проникновение между нитями ткани или прядями стального троса. Необходимая клейкость достигается использованием изопренового каучука СКИ-3 или его смесей с бутадиен-стирольным (СКМС-30АРКМ-15), а также применением в рецептуре смесей специальных компонентов.

К резинам для каркаса предъявляются следующие требования:

– высокая прочность связи с тканью или металлом и обкладочной резиной;

– низкие модули сдвига и твердость;

– высокие сопротивление раздиру и прочность при растяжении.

Выполнение данных требований позволяет предотвратить расслоение ленты под действием ударных нагрузок и многократного изгиба, сохранить прочностные характеристики при повышенной температуре и после термического старения (для теплоустойчивых конвейерных лент).

Прочность связи с тканью (3,2–4,0 кН/м), с тросом (4,0–4,5 МПа), с обкладочной резиной (3,0–3,5 кН/м) обеспечивается добавлением в резиновую смесь модификаторов адгезии.

Для резинотканевых лент рекомендуется применять: серу в количестве 2,0–3,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука; сульфенамидные ускорители, способствующие снижению дефектности адгезионного слоя; мягчители ароматического или циклического строения, не влияющие на прочность связи с кордом; аминные антиоксиданты; системы модификаторов – резорцин, донор формальдегида, диоксид кремния или модификатор РУ, смолы.

Для резинотросовых лент рекомендуется применять: серу в количестве 3,0–4,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, сульфенамидные ускорители (1,0 мас. ч.); в качестве антиоксидантов – производные *n*-фенилендиамина; системы модификаторов – соли кобальта.

Резина для обкладки должна иметь повышенную износостойкость при большой прочности при растяжении. Качество обкладки конвейерных лент является одним из основных факторов, определяющих их долговечность в эксплуатации.

Резиновая обкладка конвейерных лент защищает каркас от атмосферных, механических, термических и прочих воздействий. Ленты могут испытывать значительные ударные нагрузки при падении крупнокусковых материалов, режущие и царапающие нагрузки при транспортировании материалов с острыми кромками,

абразивный, усталостный и другие виды износа. У обкладочных резин для конвейерных лент общего назначения должны быть высокими следующие свойства:

- прочность при растяжении;
- сопротивление разрезам и раздиру;
- износостойкость;
- гибкость и эластичность;
- коэффициент трения;
- прочность связи с резиноканевым каркасом;
- стойкость к воздействию атмосферных условий.

Обкладочные резины для специальных конвейерных лент должны также обеспечить термо- и морозостойкость конвейерной ленты, быть негорючими, самозатухающими, иметь антистатические свойства, исключать возможность загрязнения транспортируемых пищевых продуктов и т. д.

Резиновые смеси для изготовления лент должны обладать реологическими свойствами, необходимыми для разогрева и каландрования смеси, высокой когезионной прочностью и каркасностью, достаточной конфекционной клейкостью, сопротивлением преждевременной вулканизации и высокой скоростью вулканизации в прессе.

Конвейерные ленты общего назначения сохраняют работоспособность в интервале температур от -45 до 60°C . Для обкладки лент, работающих при температуре до -60°C , применяют морозостойкие резины, а для лент повышенной теплостойкости – резины на основе теплостойких каучуков и содержащие добавки, повышающие сопротивление резин тепловому старению.

Наиболее жесткие требования к обкладочным резинам резино-тросовых конвейерных лент, так как обкладка в этих лентах является единственным защитным элементом, противостоящим продольным порезам и ударам. Максимальную стойкость обкладки к воздействию ударных нагрузок, порезам и вырыванию острыми кромками транспортируемого материала обеспечивают резины на основе изопреновых каучуков, еще более высокое сопротивление абразивному износу придают стереорегулярные бутадиеновые каучуки.

Обкладочные резины для конвейерных лент общего назначения для очень тяжелых и тяжелых условий эксплуатации обычно изготавливают из СКИ-3 и СКД. Для средних условий эксплуатации применяют смеси на основе БСК или комбинации БСК и изопренового каучука.

Выбор типа полимера для обкладочной резины, эксплуатация которой происходит в контакте с различными жидкими средами, зависит от характера среды (минеральные масла, нефтепродукты, животные и растительные жиры, углеводы, химические удобрения, щелочи и кислоты, другие физически и химически активные среды). Резиновая обкладка не должна набухать в этих средах, так как в результате набухания возможно значительное снижение прочности и износостойкости, а также загрязнение транспортируемого материала веществами, вымываемыми из резины.

Топливомасложиростойкие обкладки изготавливают из резиновых смесей на основе бутадиеннитрильного (БНК), хлоропренового (ХПК) каучука, ПВХ или смесей БНК с полихлоропреном, ПВХ в различных соотношениях. Обкладочную резину на основе эписхлоргидринового каучука (ЭХГК) применяют в конвейерных лентах, транспортирующих асфальт и другие горячие маслянистые продукты.

Обкладку огнестойких транспортерных лент изготавливают на основе ПВХ, ХПК, БНК, БСК, СКД.

Ленты конвейерные негорючие из поливинилхлорида применяются на конвейерах для транспортирования угля в подземных условиях. Они не горят и не поддерживают горения, но не теплоустойчивы и поэтому не применяются для транспортирования горючих материалов. Поверхность ленты электропроводна благодаря содержанию антистатических добавок. Эти ленты могут эксплуатироваться при температуре от -15 до 50°C .

Огнестойкость резины обеспечивают введением антипиренов, преимущественно триоксида сурьмы и хлорпарафинов. Применяют также огнестойкие и одновременно маслостойкие резиновые смеси на основе полихлоропрена, БНК.

Особые требования предъявляются к обкладке конвейерных лент для транспортирования пищевых продуктов. Обкладка должна быть нетоксичной, легко поддаваться отмывке и не должна сообщать продуктам запах или вкус. Обычно такие резины изготавливают на основе НК, БНК, ПВХ в цветном исполнении [2, 9, 16].

2.2. Резиновые смеси для производства клиновых ремней



Клиновые ремни занимают важное место в производстве резиновых технических изделий. Они используются для создания передач, отличающихся экономичностью и простотой устройства. Различие условий эксплуатации клиновых ремней обуславливает

многообразии конструкций, типоразмеров, материалов для их производства.

Основными направлениями улучшения эксплуатационных характеристик и увеличения ресурса клиноременных передач являются: повышение модуля на растяжение и изгибоустойчивости несущего слоя с резиной; сопротивление старению и разрастанию усталостных повреждений материалов ремня; увеличение каркасности сечения ремня в поперечном направлении при одновременном сохранении либо снижении сопротивления изгибу в продольном направлении. Указанные требования следует учитывать при выборе материалов для изготовления клиновых ремней.

Для изготовления различных элементов ремня применяют пять основных типов резиновых смесей: для слоя сжатия, для слоя растяжения, для эластичного слоя и обкладки кордов, для промазки тканей и для приготовления клея.

В зависимости от назначения резиновая смесь должна иметь определенные свойства. Для слоя растяжения и эластичного слоя применяют в основном те же резиновые смеси на основе тех же каучуков, что и для слоя сжатия [2, 17].

2.2.1. Материалы для слоев сжатия и растяжения. Слои сжатия и растяжения образуют основной массив ремня. В ремнях кордшнуровой конструкции эти элементы занимают около 60%, в кордтканевых около 40% по объему.

При работе ремня слой сжатия испытывает многократные деформации изгиба, сжатия, растяжения. В соответствии с этим к материалу слоя сжатия предъявляют целый ряд требований, основными из которых являются: выносливость при многократных деформациях; малое теплообразование и высокие температуро- и теплостойкость; сравнительно высокая твердость и анизотропия свойств в продольном и поперечном направлениях; масло- и бензостойкость; технологичность при изготовлении ремней. Слой растяжения испытывает меньшие деформации, чем слой сжатия, поэтому в данном слое достаточно эффективно используют материалы слоя сжатия.

Требованиям, предъявляемым к слою сжатия, лучше всего удовлетворяют резины на основе полихлоропренового каучука, который обладает высокими динамическими свойствами, тепло-, бензо-, масло- и светоозоностойкостью. Практически все ремни, за исключением работающих при низких температурах, изготавливают из полихлоропренового каучука. Зарубежные фирмы высо-

кокачественные ремни выпускают на неопренах. Помимо полихлоропренового применяют натуральный, бутадиен-стирольный, изопреновый, бутадиеновый, бутадиен-нитрильный каучуки.

В ремнях применяют хлоропреновые каучуки, регулированные серой или меркаптанами:

– каучуки, регулированные серой – наирит ДСН (неопрен GRT, денка-хлоропрен PS-40), наирит ДСР (неопрен GN, байпрен 610, денка-хлоропрен PM-40);

– каучуки, регулированные меркаптанами – наирит ДН (неопрен WRT, байпрен 110, денка-хлоропрен S-40V, скайпрен В-5, бутахлор МС-10), наирит ДП (неопрен W, денка-хлоропрен М-40, бутахлор МС-3, скайпрен В-10), наирит ДХ (неопрен WX, денка-хлоропрен М-41).

Для резин, работающих в условиях высокого усталостного нагружения, предпочтительнее каучуки, регулированные серой (наириты ДСН, ДСР). Они обеспечивают лучшую конфекционную клейкость смесей. Резины с ними имеют достаточно высокую прочность при разрыве. Каучуки, регулированные меркаптанами, более стабильны по свойствам, легче перерабатываются.

Вулканизирующая группа для каучуков, регулированных серой, содержит комбинацию оксидов магния и цинка (1–4 мас. %). Для каучуков, регулированных меркаптанами, рекомендуется вулканизирующая система, содержащая в зависимости от рецептуры 0,3–1,0 мас. ч. тиурама Д; 0,3–1,0 мас. ч. серы и 0,3–1,0 мас. ч. гуанида Ф. Для повышения теплостойкости резин в напряженном состоянии следует использовать ускорители, такие как этилен-тиомочевина или NA-22. Дозировка этих ускорителей должна быть в пределах 0,3–1,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Серу в этих случаях вводить не следует. Возможно применение сульфенамидных ускорителей (до 1,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука).

В слое сжатия применяют резины трех типов с различной твердостью по Шору А (усл. ед. по Шору А): для ремней общего назначения – 68–75; для вариаторных ремней и ремней узких сечений – 78–85; для вариаторных ремней, работающих в передачах с высокой мощностью, а также для ремней без обертки боковых поверхностей – 80–90. Содержание каучука в резинах – 41–48 мас. %.

В резинах первого типа используется наирит и СКН-18М в комбинации 70 : 30, реже резины содержат только наирит. Технический углерод марок П701 и Т900 вводят в соотношении 1 : 1 или 1 : 0,8, что позволяет получить резины с хорошими динамическими

свойствами. В резинах второго типа в 1,5 раза повышено содержание техуглерода типа П701 (N772). Резины третьего типа помимо углерода (40,0–45,0 мас. ч.) содержат волокнистые наполнители. Применение таких резин позволяет получать ремни с повышенной поперечной жесткостью и износостойкостью, большей тяговой способностью. В качестве волокнистых наполнителей используют природные, химические и минеральные волокна, которые повышают монолитность материала, его устойчивость к истиранию: минеральные волокна придают резинам высокую прочность и жесткость.

В клиновых ремнях применяют различные волокнистые наполнители: хлопчатобумажные, химические волокна в виде очесов, отходы производства искусственного меха, резиноволокнистые наполнители, которые изготавливают из отходов прорезиненных хлопчатобумажных и вискозных тканей.

Применяется прессовочный терморезактивный дозирующийся стекловолокнит (ДСВ), изготовленный на основе модифицированной фенолформальдегидной смолы, которая играет роль связующей комплексных стеклянных нитей, состоящих из элементарных волокон.

В процессе переработки резиновых смесей, в частности при каландровании, волокна наполнителя ориентируются за счет сдвиговых деформаций резиновой смеси. Ориентация волокон приводит к анизотропии свойств материала, которая определяется как отношение физико-механических свойств, например модулей при малых удлинениях образцов вулканизатов, измеренных вдоль и поперек направления каландрования. При этом в одном материале сочетаются жесткость и гибкость. Максимальная анизотропия свойств достигается в том случае, если отношение длины волокна к его диаметру (фактор формы) составляет 100–200. Между модулями резины при растяжении в направлении вдоль каландрования и модулями поперечной жесткости ремня установлена линейная связь.

Наиболее эффективным является наполнитель на основе рубленой вискозной нити, пропитанной латексно-смоляным составом на основе наиритового латекса. Фактор формы наполнителя в пределах 120–200. Он, по сравнению с другими наполнителями, позволяет получать резины с большей анизотропией свойств в продольном и поперечном направлениях, что очень важно для обеспечения высокой поперечной жесткости ремней. При содержании наполнителя в смеси 7 мас. % анизотропия при 10%-ном

растяжении по величине модуля составляет 3–4, для резин с наполнителем ДСВ ее величина равна 1,2–1,5.

Обработанный пропиточным составом вязкозный наполнитель имеет хорошую адгезию к резине и лучше распределяется в полимерной матрице.

В зарубежной промышленности применяют целый ряд волокнистых наполнителей, таких как очесы хлопка, рубленое вискозное волокно, волокна древесной целлюлозы, обработанные специальными составами.

Содержание волокнистого наполнителя, в зависимости от его типа, может составлять от 10,0 до 40,0 мас. ч. Следует отметить, что резины с ориентированными при каландровании волокнами в ремне должны располагаться таким образом, чтобы волокна были под углом 90° к его длине.

Для того чтобы повысить адгезию волокнистого наполнителя к резине, полезно введение белой сажи и модификатора РУ в дозировках соответственно по 5,0 и 2,0–2,5 мас. ч. В производстве резин, используемых в слое сжатия, нашли применение полимеризационноспособные олигомеры класса олигоэфиракрилатов (ОЭА). На стадии переработки резиновых смесей ОЭА, представляющие собой жидкости различной вязкости, служат «временными» пластификаторами. Введение ОЭА уменьшает вязкость смесей, улучшает процессы смешения, снижает подвулканизацию.

Образование в процессе вулканизации в каучуках фазы отвержденного олигомера пространственно-сетчатой структуры позволяет в резинах слоя сжатия повысить твердость при сохранении, а в ряде случаев и при повышении динамической выносливости резин. В качестве инициаторов полимеризации ОЭА применяют пераксимон F-40, гексол ЗВ в дозировке 1,0–1,5 мас. ч.

В резинах на основе наирита могут применяться ОЭА разных марок, например Д-35, МГФ-9, которые используют в комбинации (соотношение 1 : 1) в дозировке 4,0–10,0 мас. ч.

Технологические свойства резиновых смесей регулируют пластификаторами: дибутилфталатом, дибутилсебаонатом, вазелином техническим, пластификатором нефтяным ПН-6Ш и др. Для наиритов, регулированных серой, применяют химические пластификаторы: 2-меркаптобензтиазол, тиурам Д, гуанид Ф, 2,2'-дибензтиазолдисульфид.

Клейкость регулируют жирными синтетическими кислотами фракций C_{17} – C_{20} , инден-кумароновой смолой, парафинами.

Для снижения подвулканизации смесей используют хозяйственное мыло, N-нитрозодифениламин, 2,2-добензтиазолдисульфид, противостарители: ацетонанил Р, диафен ФП.

Если клиновые ремни предназначены для эксплуатации в условиях низких температур, то в слое сжатия и растяжения применяют резины на основе морозостойкого наирита М, обеспечивающие работоспособность ремней при температуре до -50°C . Наирит М – серийный наирит, регулированный серой, в процессе изготовления которого на стадии латекса введен антифриз – дибутилсебацинат (ДБС). Резины с этим каучуком сохраняют удовлетворительную теплостойкость и высокую маслостойкость. Для эксплуатации ремней при температурах до -60°C используют резины на основе бутадиенового (СКД) и изопренового (СКИ-3) каучуков в соотношении от 70,0–40,0 до 50,0–50,0 мас. ч. Температура хрупкости получаемых резин при этом составляет -74°C . Динамическая выносливость таких резин ниже, чем для резин из полихлоропреновых каучуков. Чтобы улучшить динамические свойства, в качестве вулканизирующего агента для этих каучуков применяют бензойную кислоту, которая повышает выносливость резин при многократных деформациях и снижает теплообразование.

Резины слоя сжатия каландруют в листы или шприцуют в виде полосы трапециевидного сечения. Толщина листов или размеры полосы зависят от способа сборки ремней и их размеров.

2.2.2. Резины для эластичного слоя и обкладки кордов. Эластичный слой располагают непосредственно у тягового слоя с одной или с двух сторон. Основное его назначение – обеспечить прочную связь тягового слоя с резиной и амортизировать напряжения, возникающие на границе резина – текстильный материал. В качестве самостоятельного элемента эластичный слой может и не применяться. В этом случае слой растяжения или слой сжатия должны соответствовать требованиям, предъявляемым к эластичному слою.

Если ремни вулканизируют в котлах или ротационных вулканизаторах, где имеют место невысокие давления прессования, резиновая смесь эластичного слоя должна иметь низкую вязкость (30–40 усл. ед. Муни при 100°C) для того, чтобы она лучше проникла в элементы структуры тягового слоя. При вулканизации ремней с высоким удельным давлением прессования, например в челюстных прессах, можно использовать смеси и с высокой вязкостью (50–60 усл. ед. Муни при 100°C).

Резина эластичного слоя должна быть температуростойкой, так как в процессе работы внутри ремня развиваются высокие температуры. В зависимости от условий работы и размеров ремня они достигают 60–100°C.

Ремни, в которых эластичный слой имеет недостаточную температуростойкость, могут выходить из строя из-за отслоения тягового слоя от резины, причем отслоение в этом случае имеет когезионный характер.

При вулканизации ремней с кордшнуром из синтетического волокна, характеризующейся высокой тепловой усадкой (3–5%), и резинами на основе полихлоропрена наблюдаются случаи смещения витков кордшнура в слой сжатия. Установлено, что смещению кордшнура способствует релаксация высокоэластических деформаций смеси – процесс, который имеет место при вулканизации ремней.

Протекающий на стадии вулканизации процесс релаксации вызывает снижение сопротивления эластичного слоя усадке кордшнура, причем чем больше степень, тем больше высокоэластическая деформация и скорость ее изменения. Снизить высокоэластическую деформацию возможно несколькими путями: используя резиновую смесь, развивающую незначительную высокоэластическую деформацию при каландровании и медленно изменяющую ее при повышенных температурах, либо предварительно снижая ее величину в каландрованных смесях, например путем их прогрева в свободном состоянии.

Для резин из полихлоропрена, характеризующихся высоким значением высокоэластической деформации и быстрым изменением ее величины при повышенных температурах, эффективным является замена 20,0–30,0 мас. ч. ХПК на равное количество бутадиенового каучука или применение резиновых смесей с волокнистым наполнителем, ориентированным поперек сечения ремня.

Для повышения адгезии резин эластичного слоя в их рецептуру вводят ингредиенты, содержащие реакционноспособные активные группы: модификатор РУ в дозировке 1,0–3,0 мас. ч., сажи белые БС-50, БС-100, БС-120, БС-150 и высокоактивный тонкодисперсный технический углерод в дозировке 3,0–8,0 и 20,0–35,0 мас. ч. соответственно.

Для модификации некоторых резин применяют *m*-фениленбисмалеинид (МФБМ), смолы разного состава.

Для резин эластичного слоя важным является выбор пластификатора. В резинах с полихлоропреновыми каучуками предпочтительны сложные эфиры типа фталатов, себацанатов, октилфталатов; инден-кумароновая смола, канифоль.

Не рекомендуется введение в больших дозировках вазелина технического, мягчителя «Стабилоил-18», нефтяного пластификатора (масло ПН-6) во избежание снижения адгезии резины к текстильным материалам.

В кордшнуровых ремнях эластичный слой располагают со стороны слоя сжатия. Со стороны слоя растяжения используют резину слоя растяжения (сжатия) с волокнистым наполнителем (10% по массе). Эта резина содержит также модификатор РУ и белую сажу. Содержание каучука в резинах 50–55 мас. %.

Для ремней, работающих при низких температурах, на основе комбинации каучуков СКД и СКИ-3 эластичный слой не применяется. В ремнях на морозостойком наирите в резину практически не добавляют пластификаторы, поскольку сам каучук содержит дибутилсебацанат.

2.2.3. Резины для промазки тканей. Кордные ткани тягового слоя, ткани для обертывания промежуточных слоев промазывают резиновыми смесями на основе полихлоропренового каучука.

Промазочные резиновые смеси должны быть достаточно пластичны, чтобы смесь хорошо проникала в структуру ткани; клейки, с высокой адгезией к тканям, с хорошей когезионной прочностью. Промазочные резины должны быть тепло- и температуростойкими, светоозоностойкими (для оберточных тканей), маслобензостойкими. Для ремней в антистатическом исполнении резина для промазки оберточной ткани должна быть электропроводящей. Содержание каучука в промазочной резине составляет 50–57 мас. %. Высокие механические показатели резины обеспечиваются применением технического углерода типа П324, П234 (N220, N330). Вместо мела, который часто вводят в смесь для улучшения ее технологических свойств, целесообразно применять каолин, белую сажу, которые вместе с техническим углеродом высокой активности повышают адгезию резин к текстильным материалам.

В промазочных смесях применяют повышенное содержание пластификаторов. Клейкость смеси регулируют инден-кумароновой и другими смолами, канифолью, нефтяными парафинами. Для повышения стабильности технологических свойств полезно

использовать олигоэфиракрилаты любой марки в дозировке 1,5–2,5 мас. ч. в присутствии 2,2-дибензтиазолидисульфида (альтакс). Светоозоностойкость резиновых смесей, которые применяют для промазки оберточных тканей, повышается при введении защитной группы, содержащей диафен ФП.

Для высокоскоростных вентиляторных ремней с целью повышения износостойкости рабочих поверхностей в промазочную резину наружного слоя обертки вводят графит, дозировка которого составляет 15,0–40,0 мас. ч.

С целью снижения содержания полихлоропренового каучука, а также для регулирования технологических свойств в рецептуру смеси можно ввести 5,0–10,0 мас. ч. стирольного (СКМС-30АРК) или бутадиенового (СКД) каучука.

В промазочных смесях антистатических (электропроводящих) ремней вместо обычного технического углерода применяют электропроводящий углерод печной ПМЭ-80В или ацетиленовый техуглерод, содержание которых в смеси 30,0–40,0 мас. ч. В смесь может быть введен частично графит (до 20,0 мас. ч.), но содержание токопроводящего технического углерода при этом должно быть не менее 15 мас. %. Антистатические свойства ремней, которые обеспечиваются свойствами промазочной резины, регламентируются поверхностным сопротивлением. Электрическое сопротивление промазочной резины производства, содержащей 51 мас. % наирита и 18 мас. % ацетиленового техуглерода, составляет $2 \cdot 10^5$ Ом.

В зарубежной практике промазочные резины для оберточных тканей в основном изготавливают на основе ХПК, даже если в массиве ремня используют натуральный, стирольный, бутадиеновый и другие каучуки.

Однако некоторые фирмы для ремней, работающих в легких условиях, применяют промазочные резины с натуральным и другими каучуками.

Для ремней на основе комбинации каучуков СКД + СКИ-3, работоспособных при низких температурах, применяют промазочные резины на основе полихлоропренового каучука или его комбинации с каучуком СКИ-3, в этом случае в зависимости от содержания каучука СКИ-3 снижается маслостойкость ремней [2, 9, 17].

В табл. 25 приведены примерные рецептуры резиновых смесей для клиновых ремней.

**Примерные рецептуры резиновых смесей
для производства клиновых ремней**

Наименование ингредиентов	Назначение резиновой смеси, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука		
	Для слоя сжатия и растяжения	Для эластичного слоя	Для промазки оберточной ткани
Наирит КР-100	70,00	100,00	—
Наирит А	—	—	100,00
СКН-18М	30,00	—	—
Цинковые белила	3,00	5,00	8,00
Магнезия жженая	7,00	10,00	10,00
Тиурам Д	0,25	—	—
Дифенилгуанидин (ДФГ)	—	0,15	0,05
Стеариновая кислота	1,00	1,00	—
Фталевый ангидрид	1,00	—	—
Диафен ФП	2,00	1,00	2,00
Дибутилфталат	20,00	7,00	15,00
Полидиены	—	—	5,00
Инден-кумароновая смола	5,00	2,00	2,00
Парафин	—	—	2,00
Технический углерод Т900	40,00	—	—
Технический углерод П701	50,00	—	—
Технический углерод П324	—	—	35,00
Мел	—	20,00	—
Актинап	—	25,00	—
Каолин	—	—	5,00
Белая сажа БС-50	—	5,00	—
Модификатор РУ-1	—	3,00	—
Теоретическая плотность смеси, кг/м ³	1400,0	1500,0	1350,0

2.2.4. Клеи в производстве ремней. Для промазки кордшнура применяют клей, который соединяет его с резинами слоя сжатия и растяжения в процессе сборки сердечника, а также повышает его адгезию к резинам.

Для некоторых типов ремней, например вентиляторных малых размеров, оберточные ткани также промазывают клеем, что обеспечивает лучшую износостойкость рабочих поверхностей и большую прочность связи ткани с резиной. Клеями обрабатывают эластичную ткань для зубчатого основания ремней без обертки

боковых поверхностей. В тех случаях, когда в производстве отсутствуют пропиточные агрегаты, кордные ткани несущего слоя промазывают клеем на клеепромазочной машине.

Резиновые смеси клеев изготавливают на основе того же каучука, который применяют в основных резинах ремня. Для повышения адгезионной способности клеев на основе хлоропренового каучука в них вводят такие активные вещества, как модификатор РУ, белая сажа, изоцианаты, разного типа смолы (СФ-281 и др.). Одни из них вводят в резиновую смесь, другие, например изоцианаты, добавляют в готовый клей. Для клеев можно использовать резиновые смеси эластичного слоя, но чаще их изготавливают специально.

Содержание каучука в клеевых смесях – 55–60 мас. %, содержание модификатора РУ в смеси для промазки кордшнура – 3–5 мас. %, для промазки кордной вискозной ткани – 5–8 мас. %.

При необходимости промазки оберточных тканей клей изготавливают на основе той же наполненной графитом резиновой смеси, которая используется для промазки тканей на каландре.

Растворителями клеев на основе хлоропренового каучука являются бензин и этиловый эфир уксусной кислоты в соотношении 1 : (1,0–1,7).

Концентрация клея для промазки кордшнуров при сборке ремней зависит от способа его нанесения. Если кордшнур промазывают перед сборкой ремней клеем из бачка, то его концентрация должна быть 40–60 мас. % в зависимости от состава смеси. При промазке кистью кордшнура, навитого на никель, используется клей 20–25%-ной концентрации.

Для промазки тканей на клеепромазочных машинах применяют клей следующих концентраций: для оберточной ткани 25–30 мас. %, для кордной вискозной ткани – 40–60 мас. %.

Эластичную ткань обрабатывают хлоропреновыми клеями концентрации 16 мас. %, а затем 30 мас. %, при этом растворителями являются циклогексан и толуол в соотношении 2,5 : 1. В клей перед обработкой ткани вводят изоцианат – десмодур R 15 мас. %.

Для промазки кордшнуров в ремнях на основе каучуков СКД + СКИ-3 применяют клей из натурального каучука, растворитель – бензин.

Для производства поликлиновых ремней применяют в основном те же резины, что и для обычных клиновых ремней [2].

2.3. Резиновые смеси для формовых резинотехнических изделий



Конструктивно формовые изделия подразделяются на неармированные (резиновые) и армированные (резинотканевые и резинометаллические).

Формовые РТИ могут быть тонкостенными, толстостенными, полыми и пористыми. В зависимости от назначения эти изделия делятся на следующие группы.

1. Резиновые и резинометаллические виброизоляторы для смягчения ударов, поглощения шума и вибрации при движении узлов машины и других механизмов. В этих изделиях резина выдерживает большую нагрузку и способствует амортизации. Металлическая армирующая деталь служит для обеспечения жесткости, прочности и износостойкости концентрации.

2. Уплотнительные манжеты и кольца различных сечений для создания герметичности в различного рода подвижных и неподвижных соединениях, звуко- и электроизоляции и т. д.

3. Диафрагмы резиновые и резинотканевые для регулирования дозировки жидкости и газа. Введение в конструкцию изделий повышает их прочность и жесткость.

4. Детали защитные для предохранения узлов и механизмов от попадания грязи, масел и т. д.

5. Резиновые пробки.

6. Изделия медицинского предназначения.

7. Изделия бытового назначения (мячи, игрушки, лодки, обувь).

В зависимости от условий эксплуатации формовые изделия должны обладать стойкостью к высоким или низким температурам, действию агрессивных средств и полностью соответствовать заданным размерам.

В зависимости от назначения и условий эксплуатации формовые детали изготавливают из соответствующей группы резиновых смесей. Так, существуют смеси специального состава для изготовления:

- деталей, эксплуатируемых на воздухе;
- виброизоляционных деталей – резиновых, резинометаллических и резинотканевых;
- деталей, работающих при высоких (теплостойкие) и низких (морозостойкие) температурах;

- деталей, подвергающихся действию озона и света (свето- и озоностойкие);
- деталей, эксплуатируемых в контакте с маслом, топливом (бензо- и маслостойкие);
- прокладочных деталей;
- деталей, эксплуатируемых в тропических условиях, и др.

Разработаны технические условия (ТУ) и рецептурные приложения к ним, определяющие состав и физико-механические свойства резин, применяемых для изготовления деталей для определенных отраслей промышленности. Кроме того, существуют ГОСТы на отдельные изделия из резины, которыми предусматриваются не только размеры и технические требования к деталям, но и физико-механические свойства применяющихся для них резиновых смесей.

Формование – технологически сложный процесс, предъявляющий ряд требований к свойствам резиновых смесей. Правильный выбор рецептуры резиновой смеси с учетом всех аспектов процесса формования обеспечивает стабильное технологическое поведение резиновых смесей на всех стадиях переработки, необходимые эксплуатационные, экономические и конъюнктурные показатели.

В производстве массового ассортимента формовых резиновых изделий применяют очень большое количество марок резиновых смесей, отличающихся типом каучуков, наполнителей, вулканизирующих систем, целевыми компонентами.

Вместе с тем к таким изделиям постоянно возрастают требования по температурному диапазону эксплуатации и работоспособности. В частности, уменьшение массы, снижение топливоемкости и повышение надежности новейших моделей автомобилей привели к увеличению температуры под капотом в области двигателя до 315°C, а в коробке передач – до 175°C, что практически исключает возможность использования резин на основе органических каучуков. Чем сложнее и дороже машина, тем большую роль играют надежность и длительность безремонтной эксплуатации и более жесткие требования предъявляются к комплектующим резиновым деталям.

С помощью рецептурно-технологических и конструкторских приемов расширен средний диапазон работоспособности изделий с –50...+180°C до –70...+350°C, количество рабочих сред, в которых работают РТИ, возросло с 50 до 100. Современная промышленность может создавать резины, работающие в диапазоне от

–100 до +350°С, в условиях глубокого вакуума и сверхвысокого давления, стойкие к действию озона, ультрафиолетовых и ядерных излучений, высокоагрессивных топлив, масел, смазок и других агрессивных сред. На предприятиях отрасли изготавливают резины, которые могут работать в условиях значительных статических и динамических нагрузок, износостойкие и огнестойкие, диэлектрические, электропроводящие и магнитные, мягкие и твердые, монолитные и пористые.

Технико-экономический анализ показывает, что выбор полимерной основы определяет качество РТИ. Прокладка из фторкаучука в несколько раз дороже прокладки из бутадиен-нитрильного, но обеспечивает на порядок большую длительность работы двигателя. В автомобиле с газотурбинным двигателем шланг из силоксанового каучука (рабочая температура до 250°С) не требует замены около 15 лет против 1,5 года для шлангов из углеводородных каучуков. Глубинное бурение и добыча богатой сероводородом нефти требует применения резин с особо труднодостижимым комплексом свойств – стойкостью к высоким температурам, нефти, щелочам буровых растворов и сероводороду. В этих условиях прокладка из перфторированного эластомера, усиленная волокном «кевлар», сохраняет свои свойства после трехлетней службы при температуре 210°С и давлении 10 МПа.

Большой экономический эффект в машиностроении дают «жидкие» прокладки, формируемые холодным отверждением жидкого силоксанового каучука на месте применения. Достижимая при этом герметизация уплотнительных узлов позволяет снизить требования к классу обработки поверхностей, продолжительность и трудоемкость сборки, так как уплотняющий эффект достигается не сдавливанием деформированного материала, а заполнением пастообразной массой всех неровностей и микродефектов. После отверждения обеспечивается плотная герметизация при высокой адгезии к поверхности.

Достижение оптимальных технологических свойств резиновых смесей и технических характеристик вулканизатов часто обеспечивается применением комбинаций каучуков. Используя комбинации каучуков – полихлоропренового с бутадиенстирольным, полиизопренового с бутадиеновым, бутадиен-нитрильного с полихлоропреновым и других, можно направленно влиять на изменение пластоэластических свойств резиновых смесей, получать необходимые прочностные и динамические свойства вулканизатов.

Формовые резиновые детали применяют в подвижных и неподвижных соединениях для устранения утечек жидкостей и газов, предохранения проникновения пыли в отдельные узлы машин и агрегатов. Поэтому основным требованием к таким резинам является стойкость к агрессивным средам.

Механические свойства резины зависят от строения молекул каучука и характера химических и физических межмолекулярных связей. Манжеты, изготовленные из фторсодержащих каучуков, обладают хорошими эксплуатационными свойствами. Однако при температуре рабочей среды около 200°С наблюдается их разрушение, что связано со снижением их прочностных свойств и ростом адгезионной составляющей силы трения. Для того чтобы избежать разрушения манжет, связанного с отрывом и переносом на вал поверхностного слоя резины, в состав резины традиционно вводят антифрикционные наполнители: фторопласты, графиты, дисульфид молибдена. Однако для заметного улучшения антифрикционных свойств резин требуется введение значительных количеств этих наполнителей, что приводит к ухудшению прочности, эластических и других свойств изделий.

Для изготовления манжетных уплотнений разработан химически и термически стойкий материал на основе политетрафторэтилена, который работает при очень высоком давлении уплотняемой среды, обладающей плохими смазывающими свойствами.

Термопластичные полиуретаны с линейным строением молекул отличаются высокой технологичностью при переработке, износостойкостью, хорошими физико-механическими характеристиками в сочетании с возможностью регулирования свойств в широких пределах. Уплотнения из полиуретанов стойки к среде озона, противостоят окислительным процессам, существенно меньше разбухают в минеральных маслах, жирах, воде, водомасляных эмульсиях, надежно работают в диапазоне температур от -30 до +80°С, в минеральных маслах – до 100°С.

Под влиянием эксплуатационных сред происходит увеличение объема, массы и изменение практически всех свойств резин. При контакте резин с углеводородными средами одновременно с набуханием протекает процесс вымывания свободных ингредиентов. Следствием такого процесса является уменьшение массы, объема резин, а также ухудшение физико-механических показателей и эксплуатационных характеристик резиновых изделий. Уменьшение объема (массы) в этом случае можно компенсировать добавкой

5–10% каучука, набухающего в рабочей среде. Это позволяет компенсировать вымывание набуханием резин.

Следует учитывать разный подход к составу смесей, предназначенных для литьевого и компрессионного формования.

При компрессионном формовании для получения качественных изделий необходима меньшая скорость вулканизации, которая позволяет резиновой смеси более качественно заполнить гнездо пресс-формы.

При литьевом способе формования разогретая резиновая смесь попадает в уже равномерно нагретую до температуры вулканизации пресс-форму, следовательно, время процесса резко сокращается.

При переработке резиновых смесей методом литья под давлением они подвергаются более интенсивным деформационным и тепловым воздействиям. В этих условиях резиновая смесь должна обладать большей стойкостью к преждевременной вулканизации, хорошей текучестью, большим индукционным периодом и скоростью вулканизации. Эти требования реализуются комплексом рецептурных приемов, включающих применение каучуков с меньшей вязкостью (например, БНК холодной полимеризации); введением высокомолекулярных пластификаторов – низкомолекулярного полиэтилена; использованием менее летучих пластификаторов, например хлорпарафина, олигоэфиракрилатов и различных химикатов-добавок.

Сравнительный анализ рецептурных особенностей резин, полученных вулканизацией компрессионным методом и литьем под давлением, показывает, что при переходе на литье под давлением возможно использовать те же рецептуры. Это касается только тех резиновых смесей, которые характеризуются удовлетворительными реологическими свойствами, достаточной стойкостью к преждевременной вулканизации, стойкостью к реверсии при повышенных температурах. Чаще приходится изменять вулканизирующую группу, уменьшать содержание технического углерода, корректировать содержание пластификатора.

Полимерной основой резин для масло-, бензостойких изделий, резинометаллических амортизаторов, уплотнителей, прокладок, используемых в автомобильной, тракторной, нефтяной и других отраслях, являются бутадиен-нитрильные каучуки (БНК), которые по масштабам производства занимают первое место. Разработаны новые типы БНК с повышенным сопротивлением тепловому старению и термостойкостью; каучуки, сополимери-

зованные с мономерными антиоксидантами; сополимеры с чередующимся расположением звеньев; привитые и гидрированные сополимеры. В производстве РТИ наиболее перспективными являются каучуки типа БНК-ПВХ и гидрированные БНК (ГБНК) [2, 9, 16].

В производстве РТИ широко используются также каучуки общего назначения. Специфическими формовыми изделиями являются средства защиты личного состава – респираторы, резиновые маски противогаров, работа которых определяется в большой степени непроницаемостью и эластичностью резины. Изготавливают их из резиновых смесей на основе НК и специальных типов БК, не вызывающих дерматит.

Формование БК не вызывает затруднений. Из смесей на его основе могут быть изготовлены массивные и полые детали. Благодаря высокой текучести БК при повышенной температуре формы легко заполняются в начальный период вулканизации. Принципы составления рецептур на основе БК для формовых изделий не отличаются от принципов составления рецептур для изготовления аналогичных изделий на основе других каучуков. Низкая когезионная прочность вулканизатов БК при повышенной температуре несколько осложняет съём готовых изделий с горячих форм, но применение силиконовой смазки значительно облегчает данный процесс.

В производстве РТИ применяются практически все имеющиеся вулканизирующие агенты, органические ускорители, активаторы и диспергаторы, замедлители подвулканизации. Однако следует учитывать тенденцию интенсификации производства, заключающейся в использовании быстродействующих вулканизирующих систем, повышении температуры вулканизации, улучшении технических характеристик изделий. Для рецептов РТИ характерна система из двух и более ускорителей вулканизации, отвечающая многоплановым требованиям. Наиболее распространены составы с участием сульфенамида Ц и тетраметилтиурамдисульфида (тиурам Д), то есть ускорителя с большим индукционным периодом и ускорителя, способного резко увеличить скорость вулканизации. Применяют также эффективные и полуэффективные вулканизирующие системы, содержащие N,N'-дитиодиморфолин, который, являясь донором серы, способен вызывать достаточно быстрое структурирующее действие и без элементарной серы.

Формовые резины обычно имеют повышенную твердость (75–90 усл. ед. по Шору А) при невысоких значениях прочности

при растяжении и относительного удлинения. Поэтому резины характеризуются малым каучукосодержанием, высоким наполнением. Повышенное наполнение возможно в результате использования малоактивных типов технического углерода: П-803, Т-900, П-701, П-705 (N650, N660, N772, N774, N990). Особенность выбора и применения технического углерода в формовом производстве связана с требованиями реологии резиновых смесей при переработке и формовании, а также необходимыми свойствами изделий. Используют технический углерод с низким содержанием остатка при просеве через сито во избежание брака в тонкостенных изделиях. Перспективен технический углерод с модифицированной поверхностью. Распространены комбинации активного и малоактивного технического углерода [2, 6].

Современные высокопроизводительные и энергосберегающие тенденции к применению высоких температур вулканизации требуют особо внимательного подхода к выбору компонентов рецепта как в тщательной отработке составов вулканизирующих систем, так и в применении пластификаторов с низкой летучестью. Увеличение количества летучих веществ в данных условиях вызывает загазованность помещений, конденсируясь на поверхности вентиляторных устройств, увеличивает пожароопасность участков

В табл. 26 (с. 76) приведены примерные рецептуры резиновых смесей, предназначенных для изготовления формовых резинотехнических изделий различного назначения.

2.4. Особенности рецептуры резиновых смесей для неформовых изделий



Значительную часть в объеме производства РТИ занимают неформовые шприцованные детали – уплотнители стекол и окон зданий, автомобилей и других машин, уплотнители дверей, уплотнители крышек аппаратов, работающих под давлением и в условиях высоких температур (котлы, автоклавы и т. п.), уплотнительные детали для бытовых машин (холодильников, стиральных машин, пылесосов и др.); резиновые шнуры различной конфигурации, применяемые в качестве уплотнительных прокладок и виброизоляторов, губчатые уплотнители.

К неформовым изделиям относятся и различные резиновые и резинотканевые пластины, маты, коврики, покрытия для полов и т. д.

Таблица 26

Примерные рецепты резиновых смесей для производства формовых резинотехнических изделий

Наименование ингредиентов	Назначение резиновой смеси (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)				
	Для маслостойких РТИ	Для маслостойких РТИ	Для резиноармированных манжет	Для виброизоляторов	
БНКС-18М	100,00	–	–	–	
БНКС-26М	–	100,00	–	–	
СКН-40М	–	–	100,00	–	
СКФ-32	–	–	–	100,00	
СКИ-3	–	–	–	–	70,00
СКД	–	–	–	–	30,00
N,N'-дитиодиморфолин	2,80	–	–	–	–
Сера	0,18	2,00	2,00	–	1,70
Салицилалъимин меди	–	–	–	5,00	–
Гуанид Ф	0,30	–	–	–	–
Тиазол-2МБТ	3,00	1,40	–	–	–
Сульфенамид Ц	–	–	1,50	–	1,20
Белила цинковые	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Кислота стеариновая	2,00	1,50	3,00	–	1,50
Ангидрид фталевый	0,75	–	0,50	–	1,00
Диафен ФП	1,00	1,00	1,00	–	1,00
Ацетонанил-Р	2,00	2,00	–	–	2,00
Защитный воск	–	–	–	–	2,00
Стеарат кальция	–	–	–	5,00	–
Пластификатор ДБФ	32,00	65,00	8,5	–	–
Инден-кумароновая смола	1,00	–	–	–	3,00
Канифоль	–	–	5,00	–	2,00
Технический углерод П803	129,00	103,00	105,00	–	–
Технический углерод П701	–	–	–	30,00	–
Технический углерод П324	–	–	–	–	60,00

Неформовые РТИ в зависимости от их назначения изготавливают из тепло-, морозо-, маслобензостойких, пищевых резин, стойких к действию растворов кислот, щелочей и др. Для их изготовления используют резины: мягкую, средней и повышенной твердости [2, 18].

Размеры, допуски и другие требования на неформовые РТИ устанавливаются в соответствии с требованиями ГОСТ или ТУ. В табл. 27 приведены допускаемые отклонения от заданных размеров неформовых изделий, вулканизуемых без давления [2, 9].

Таблица 27

Допускаемые отклонения от заданных размеров неформовых резинотехнических изделий, вулканизуемых без давления

Наименование изделия	Допуски
Монолитные изделия с максимальным размером сечения: – до 10 мм – от 10 до 20 мм – более 20 мм	$\pm 10\%$ от ± 5 до $\pm 9\%$ $\pm 5\%$
Шнуры диаметром 5 мм: – из резины средней твердости – из мягкой резины	$\pm 0,4$ мм $\pm 0,5$ мм
Изделия из пористых резин размером: – до 5 мм – от 5 до 20 мм – более 20 мм	$\pm 0,6$ мм $\pm 1,0$ мм $\pm 5\%$

При выборе сырья и составлении рецептов резиновых смесей для неформовых резиновых изделий должны учитываться следующие требования:

– полимеры или их комбинации должны быть температуростойкими и не реагировать с вулканизационной средой;

– резиновая смесь должна быть каркасной, то есть сохранять профиль полуфабрикатов, не изменять форму в процессе вулканизации; иметь более узкий диапазон разбросов по пластичности (не более 0,05) в целях получения изделий со стабильными размерами;

– вулканизирующая группа должна обеспечивать равномерную вулканизацию и определять необходимую степень вулканизации резины за короткое время; смесям обеспечивать достаточную стойкость к преждевременной вулканизации (индукционный период вулканизации при 120°C не менее 5 мин) в процессе обработки на червячных машинах с удлиненным червяком при повышенных температурах;

– резиновые смеси должны иметь минимальное количество ингредиентов, содержащих влагу, летучих веществ и веществ, способных разлагаться или реагировать друг с другом с выделением кипящих жидкостей и газов в процессе шприцевания и вулканизации;

– применение всех видов регенерата в количестве более 5,0 мас. ч. нежелательно ввиду большой склонности смесей с повышенным содержанием регенерата к порообразованию;

– рецепты резиновых смесей должны разрабатываться с учетом требований непрерывного производства и эксплуатационных свойств готовых изделий.

Профилированные изделия изготавливают из резин с высокой стойкостью к атмосферному старению на основе этиленпропиленовых (двойных (СКЭП), тройных (СКЭПТ, ЭПДК)), хлоропреновых каучуков (ХПК) их комбинаций с сополимерами бутадиена и стирола (БСК) с введением антиоксидантов и антиозонантов. В резиновых смесях, применяемых в производстве уплотнителей, предпочтительнее использовать этиленпропиленовые каучуки, при механической обработке которых пластичность не изменяется или изменяется незначительно, что обеспечивает получение изделий с малыми отклонениями от заданных размеров. Полимерная цепь таких каучуков насыщена, поэтому резины на их основе обладают исключительной стойкостью к окислению, высокой озоно- и теплостойкостью, а также устойчивостью к ряду агрессивных сред.

В рецептуростроении неформовых резин правильный выбор типа и марки этилен-пропиленового каучука в значительной мере определяет успех разработки.

Малонаполненные резины изготавливают на основе низковязких каучуков с повышенным содержанием этилена. Для получения дешевых высоконаполненных смесей с хорошими технологическими свойствами без существенного ухудшения физико-механических показателей наиболее пригодны каучуки с высоким содержанием этилена и высокой вязкостью по Муни. В резинах, работающих при знакопеременном изгибе, применяют высоконаполненный каучук со средним содержанием пропилена и узким молекулярно-массовым распределением. Хорошие технологические свойства резиновых смесей и достаточную прочность вулканизатов обеспечивают маслонаполненные каучуки.

В производстве неформовых профилей различной твердости для вулканизации токами СВЧ рекомендуется выбирать СКЭПТ:

– для очень мягких (25 усл. ед. по Шору А) и мягких (55 усл. ед. по Шору А) профилей – СКЭПТ с 75 мас. ч. минерального масла с очень высокой молекулярной массой, со средним содержанием и нерегулярным распределением этилена, узким ММР и высоким содержанием этилиденнорборнена (ЭНБ) для обеспечения быстрой серной вулканизации;

– для твердых профилей (75 усл. ед. по Шору А) – СКЭПТ средней вязкости с высоким содержанием и нерегулярным распределением этилена для обеспечения наилучшей шприцуемости, максимальной способности к смешению. Узкое ММР и высокое содержание ЭНБ способствует быстрой и эффективной вулканизации;

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

При выборе рецептов резиновых смесей необходимо учитывать особенности процесса вулканизации в зависимости от аппаратного оформления. Например, в СВЧ-линиях основным требованием к резиновой смеси на основе СКЭПТ является необходимый уровень полярности, обеспечивающий повышение ее температуры при прохождении через микроволновый поток. При нормальных условиях шприцевания экструдат попадает в вулканизатор микроволновой вулканизации при температуре 80–100°C, а профиль должен выйти из микроволнового потока при температуре 150–180°C, то есть необходимо повысить температуру примерно на 80–100°C, что достигается в большинстве случаев путем добавления техуглерода и/или полярных активаторов вулканизации. Установлено, что резиновые смеси можно вулканизовать в поле токов СВЧ, если в процессе вулканизации их температура повышается за 180 с не менее чем на 130°C. Скорость поглощения энергии СВЧ и превращения ее в тепло зависит от строения полимера и возрастает с увеличением его полярности.

Несмотря на отсутствие полярности для смесей на основе СКЭПТ, при правильно выбранной рецептуре смеси и режиме вулканизации может быть использован метод микроволновой вулканизации (токи высокой частоты). Для увеличения скорости нагрева резиновых смесей на основе СКЭПТ в них рекомендуется добавлять до 25,0 мас. ч. хлоропренового каучука, полярные мягчители, технический углерод, триэтаноламин (2,0–3,0 мас. ч.),

диэтиленгликоль (2,0–3,0 мас. ч.). Целесообразно также увеличить до 10 мас. ч. содержание оксида цинка.

При составлении рецептуры светлоокрашенных профилей необходимо добавление полиэтиленгликоля, являющегося активатором вулканизации, диспергатором светлых наполнителей, полярным агентом, обеспечивающим повышение температуры в микроволновом потоке.

В случае применения смесей с техническим углеродом восприимчивость микроволновой вулканизации зависит от его концентрации. Для любой данной мощности установки уровень подъема температуры будет около 20–25% объемной концентрации техуглерода.

В качестве ускорителей вулканизации применяют ускорители с высокой активностью: для хлоропреновых каучуков – тиомочевину и ее производные в комбинации с оксидом цинка; для тройного сополимера СКЭПТ можно применять тиурам, каптакс, цимат, которые также используются для вулканизации смесей на основе БНК, СКД, БСК.

Пероксидная вулканизация предпочтительнее серной, так как обеспечивает повышенную стойкость к подвулканизации и более высокий уровень физико-механических свойств. Пероксидная вулканизация способствует образованию наиболее стабильных углерод-углеродных термостойких поперечных химических связей. Однако дозировку пероксидов следует выбирать такой, чтобы они были израсходованы в процессе вулканизации. В противном случае остатки пероксидов при высокотемпературной эксплуатации будут разлагаться, вызывать дополнительное поперечное сшивание.

Особое внимание при разработке рецептур уделяют подбору ингредиентов в целях предупреждения или исключения образования пор во время вулканизации, а также для обеспечения эффективной вакуум-экструзионной дегазации смесей в процессе обработки в вакуум-червячных машинах. Резиновая смесь, вулканизуемая без давления, должна содержать как можно меньше веществ, способных разлагаться или реагировать друг с другом с выделением паров или газов при шприцевании и вулканизации.

Поэтому содержание летучих веществ в мягчителе не должно превышать 25% для резиновых смесей, вулканизуемых в поле токов СВЧ, и 35–40% – для вулканизуемых в расплаве солей. Следует учитывать резкое увеличение летучих веществ с повышением

температуры вулканизации. Поэтому в таких резинах лучше использовать хлорпарафины, стабилпласт-62, жидкие каучуки.

В резиновые смеси рекомендуется вводить вещества, поглощающие пары и газы: обезвоженные цеолиты, обезвоженная маслонаполненная паста оксида кальция (калоксол), кальцийнафт (дисперсия, состоящая из 3 мас. ч. свежeproкаленного оксида кальция в 1 мас. ч. масла). Необходимо отметить, что введение поглотителей не всегда положительно влияет на качество изделий. Так, введение калоксола может вызвать ускоренное старение резин.

В резиновые смеси на основе полихлоропренов, а также содержащие значительные количества регенерата или летучих веществ, целесообразно вводить в рецептуру адсорбенты (цеолиты CaX, NaX, NaA, природные цеолиты) и применять эффективные процессы вакуум-экструзионной дегазации. Цеолиты типа CaX в резиновых смесях на основе полихлоропренов являются ингредиентами полифункционального действия, так как выполняют тройную функцию – эффективного антискорчинга, вулканизирующего агента и активного сорбента антипора.

Длительное хранение дегазированных резиновых смесей нежелательно, так как многие из них имеют способность к поглощению влаги из окружающей среды.

Для облегчения шприцевания и улучшения каркасности заготовок в резиновые смеси иногда вводят фактисы до 15,0 мас. ч. Они улучшают внешний вид заготовок, повышают диспергирование минеральных наполнителей, технического углерода и других компонентов, уменьшают теплообразование и расход энергии при смешении, в ряде случаев повышают физико-механические показатели резин. При введении фактисов заметно изменяются вулканизационные характеристики резиновых смесей. Все это предопределяет широкое применение фактисов при изготовлении различных изделий неформовой техники.

При составлении рецептов резиновых смесей для неформовых профильных изделий нежелательно использование наполнителей, поглощающих влагу в процессе их обработки, развески и смешения (каолин, мел и др.). Резины с минеральными наполнителями характеризуются пониженной степенью сшивания, следовательно, более низкими показателями модуля эластичности, сопротивления раздиру и повышенными значениями остаточной деформации.

Особенностью СКЭПТ является их способность воспринимать в 2–3 раза большие количества наполнителей и мягчителей по

сравнению с другими типами каучуков. Следует иметь в виду, что наполнители, имеющие кислотный характер поверхности частиц, взаимодействуют с пероксидным вулканизирующим агентом, поэтому необходимо вводить нейтрализующие вещества – оксиды щелочных металлов (оксиды магния, цинка) или ароматические амины.

В табл. 28 приведены примерные рецептуры резиновых смесей для производства неформовых резинотехнических изделий.

Таблица 28

**Примерные рецептуры резиновых смесей
для производства неформовых РТИ**

Наименование ингредиентов	Назначение резиновой смеси (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)			
	Для уплотнителей ветрового стекла автомобилей	Для оконных уплотнителей автомобилей	Длинномерный профиль	
СКМС-30	50,00	–	–	–
Наирит КРА-100	50,00	–	–	–
СКЭПТ-50ЭНБ	–	100,00	–	–
СКЭПТ-60ДЦПД	–	–	77,80	100,00
СКЭПТ-60 НБ	–	–	22,20	–
Сера	0,50	2,00	1,55	1,75
Альтакс	0,50	–	–	–
Тиурам Д	–	1,50	1,55	1,75
Каптакс	–	1,00	0,75	0,75
Цимат	–	–	1,55	1,50
Белила цинковые	5,00	5,00	5,85	4,00
Стеариновая кислота	2,00	–	1,15	1,20
Кальцийнафт	–	–	–	10,00
Технический углерод П803	106,00	100,00	66,15	66,00
Технический углерод П514	–	–	58,40	66,00
Каолин	30,00	–	–	–
Масло ПН-6	40,00	–	27,25	24,00
Рубракс	10,00	–	15,00	15,00
Парафин	3,00	–	1,15	1,20
Масло вазелиновое	–	40,00	–	–
Полиэтиленгликоль	–	–	2,70	3,00
Известь	–	–	5,85	–

Применение каучуков БСК, СКД и СКИ-3 в рецептурах для неформовых резинотехнических изделий возможно при условии,

что вулканизация при высоких температурах (выше 180°С) длится не более 2,5 мин. С увеличением продолжительности вулканизации ухудшаются свойства резин на основе этих каучуков. При выборе каучука учитывают возможность его деструкции или структурирования в процессе экструзии [2, 6, 9].

2.5. Резиновые смеси для производства рукавов

Рукава предназначены для транспортировки жидких, газообразных и сыпучих материалов и характеризуются достаточно высокой гибкостью (что выгодно отличает их от металлических и других жестких труб) в сочетании со способностью выдерживать значительные давления и разряжения (в отличие от резиновой трубки). Рукава применяют в качестве гибких соединительных трубопроводов гидравлических, пневматических, топливных, смазочных систем самых разнообразных машин и механизмов, для транспортировки широкого ассортимента нефтепродуктов, водных растворов, эмульсий, суспензий, газов, пара, песка и т. д.

Технология изготовления рукавов, по сравнению с производством других видов РТИ, достаточно сложна и многообразна, так как включает в различных вариантах почти все характерные для резиновой промышленности процессы.

К рукавам предъявляются высокие и разносторонние требования:

- высокая прочность и долговечность при минимальной массе, гибкость, вибро-, износо- и изгибостойкость;
- работоспособность в широком интервале температур, стойкость к действию тепла, света, атмосферных факторов;
- стабильность геометрических размеров и относительно гладкая внутренняя поверхность;
- стойкость к действию перекачиваемых продуктов и отсутствие влияния на их качество.

Удовлетворение этим требованиям достигается использованием соответствующих материалов, разработкой оптимальной конструкции рукавов, необходимым технологическим и аппаратным оформлением процессов их изготовления.

Резиновые смеси должны обладать хорошей шприцуемостью (экструдиремостью или каландруемостью), и их каучуковая основа определяется назначением рукава и той рабочей средой, с которой контактирует резина в процессе эксплуатации.

Резиновые смеси разделяют на камерные (для внутреннего слоя рукава), резиновые смеси для промежуточных слоев, для промазывания тканей (промазочные) и для наружного слоя. В качестве камеры может использоваться трубка из полиэтилена, поливинилхлорида и фторопласта.

Для каждого определенного типа рукавов используют смеси из различных каучуков: натурального, силоксанового, фторкаучука, этиленпропиленового и др.

Резины должны быть морозостойкими, то есть сохранять эластичность при температурах до -40°C , а в особых случаях – до -60°C . В маслостойких рукавах применяют резины на основе бутадиеннитрильных каучуков в сочетании с хлоропреновыми, в рукавах для особо агрессивных сред – резины на основе фторкаучука. Повышенная газонепроницаемость рукавов достигается применением резин из бутилкаучука или этиленпропиленовых каучуков, а также полиэтилена. Для «пищевых» рукавов используют резины на основе натурального, бутадиеннитрильного каучука и полиизобутилена, не выделяющих вредных веществ.

Особую группу составляют резины на основе силоксановых каучуков, которые придают изделиям ряд свойств, не достижимых при применении других каучуков: свето-, озono-, тепло-, морозостойкость наряду с высокими диэлектрическими характеристиками и хорошими гигиеническими свойствами.

Уровень физико-механических свойств резин, используемых для рукавов общего назначения, определяется условной прочностью при растяжении (6,0–10,0 МПа), относительным удлинением при разрыве (100–250%). Не допускаются посторонние включения и пористость, приводящие к негерметичности рукава.

Обеспечение всего комплекса физико-механических показателей резин для внутреннего слоя рукавов является залогом эффективной эксплуатации изделий из них, особенно при контакте с агрессивными и активно воздействующими средами [2, 9, 17].

2.5.1. Камерные резины (для внутреннего слоя рукава). Как правило, являются многокомпонентными и иногда содержат до двух десятков различных ингредиентов. Наряду с обязательными основными составляющими – каучуком, наполнителем (техуглерод, минеральный наполнитель), вулканизирующим агентом (сера или серосодержащие вещества, пероксиды и др.), в их состав входят вещества, способствующие и облегчающие изготовление смеси и ее последующую обработку – пластификаторы и диспергаторы

(например, жирные кислоты), мягчители, ускорители вулканизации, противостарители, красители и ингредиенты специального назначения, придающие резинам особые свойства в зависимости от условий эксплуатации.

Резиновые смеси для внутреннего слоя, особенно в металлонавивочных рукавах, должны обладать повышенной когезионной прочностью и твердостью в сочетании с хорошими технологическими свойствами. Это объясняется тем, что низкая пластичность смесей затрудняет шприцевание, приводит к их подвулканизации.

Вулканизаты камерных смесей должны быть стойкими к длительному воздействию рабочих сред и температур, не изменять более чем на 25% исходные значения физико-механических показателей. Степень набухания не должна превышать 10 мас. %. Некоторые камерные резины должны обладать специальными свойствами, например, в рукавах высокого давления с обжимкой концевой арматурой камерная резина должна иметь достаточную стойкость к накоплению остаточной деформации сжатия, что обеспечивает надежную герметизацию в зоне заделки рукава. В уплотнительных рукавах резины должны обладать высоким (более 300%) относительным удлинением при разрыве.

Перспективны марки бутадиен-нитрильных каучуков, наполненных на стадии получения поливинилхлоридом, например СКН-26ПВХ-30. Для внутреннего слоя рукавов высокого давления применяют резины на основе комбинации СКН-26ПВХ-30 и БНКС-26М. Ее применение позволяет уменьшить толщину резиновых слоев и снизить материалоемкость рукава. Благодаря увеличению каркасности смеси улучшается переработка на оборудовании.

В рукавах диаметром 50 мм применяют комбинацию ХПК и БНК в соотношении 80,0 : 20,0 мас. ч. Применение добавок БНК, СКД, БСК снижает кристаллизуемость полихлоропренов, а следовательно, повышает морозостойкость резин, температурный интервал работоспособности. Считается, что добавка некристаллизующихся каучуков подобна эффекту разбавления. Она замедляет кристаллизацию тем больше, чем выше содержание аморфного каучука в смеси.

В производстве рукавов для воды и слабых растворов неорганических кислот и щелочей в качестве основных применяются резиновые смеси на основе комбинации каучуков НК и СКС-30АРКМ-15. Массовая доля каучука в смесях составляет от 27 до 43%. В ряде случаев для изготовления рукавов по одному и тому

же стандарту используются принципиально различные рецепты. Так, паропроводные рукава изготавливаются из СКМС-30-АРКМ-15, СКМС-30АРКМ-15+НК, а также из смеси ХПК + БНК (внутренний слой) и ХПК (наружный слой). Установлено, что резины на основе комбинации каучуков БНК и ХПК обеспечивают повышенную паростойкость при необходимой конфекционной клейкости.

В рукавном производстве широко используют полиизопрены – НК, СКИ и их комбинации с другими СК. НК применяют в рецептах резиновых смесей для изготовления внутреннего, промежуточного и наружного резиновых слоев, а также в промазочных резиновых смесях для промазки рукавных тканей. Для внутреннего слоя рукавов с высокой износостойкостью используется резина из СКИ-3 и СКД, которая по сравнению с резиной из НК характеризуется повышенной износостойкостью и морозостойкостью.

В производстве резинотканевых рукавов для транспортирования минеральных и синтетических масел применяются резиновые смеси, изготавливаемые на основе комбинации БНК и ХПК.

Химически агрессивные среды, такие как сильные окислители, минеральные кислоты, щелочи, водные растворы солей, галогены и другие, вызывают необратимые изменения химической структуры эластомеров. Химическая стойкость резин обуславливается, прежде всего, типом каучука и снижается с повышением неопределенности, так как по месту двойных связей возможно присоединение галогенов, остатков кислот.

Насыщенные карбоцепные каучуки стойки к большинству сред. В минеральных кислотах стойки резины из фторкаучука, БК, СКЭП, хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ). Так, резины из НК, ХПК, БНК, БСК в концентрированной азотной кислоте разрушаются за 10 мин, ХСПЭ и БК – 2 ч, СКЭП – 72 ч. В разбавленных минеральных кислотах длительно работают резины из СКФ, ХСПЭ, СКЭП и БК. В полярных органических кислотах более стойки резины из неполярных каучуков.

В производстве рукавов высокого давления широко применяют термопласты как конструкционный материал. По сравнению с традиционными материалами термопласты имеют существенные преимущества. Высокая эластическая термостабильность полиамидов, хорошие усталостные свойства при очень длительных нагрузках, стойкость к прорезанию армирующими элементами при сборке силового каркаса позволяют применять их для внутреннего и наружного слоев рукавов. Полиамиды и полиуретаны стойки к

маслам, жирам, горючим веществам, растворителям и характеризуются хорошей стойкостью к атмосферным воздействиям. Термопласты дают возможность добиться монолитности и уменьшения толщины стенки рукава, что повышает его прочность.

Применение в составе резин значительных дозировок пластификаторов и мягчителей позволяет повысить количество вводимых наполнителей до 100 мас. ч. и более на 100 мас. ч. каучуков. Использование в таких количествах обычных марок технического углерода (П234, N220 и т. п.) приводит к получению резин с удовлетворительной электрической проводимостью, а для специальных антистатических резин применяют технический углерод с более высокой электропроводимостью (Л327-Э) [2, 9].

Таким образом, рецептура резиновых смесей внутреннего слоя рукавов определяется типом полимерной основы, видом передаваемой агрессивной среды, температурным диапазоном эксплуатации.

2.5.2. Каркасные резины промежуточных слоев. Используют как адгезионную прослойку между слоями навивки в рукавах. Смеси должны характеризоваться хорошей текучестью, повышенной пластичностью, адгезией к армирующим материалам, обеспечивать сцепление между всеми элементами рукава.

Резиновые смеси для промежуточных слоев рукавов, как правило, не содержат большого числа компонентов. При разработке или подборе резиновых смесей для промежуточного слоя следует руководствоваться принципом сродства с полимерной основой рецептуры для внутреннего слоя, то есть использовать полярный каучук с полярным, неполярный – с неполярным каучуком камерной смеси.

Главные функции промежуточного слоя – надежное соединение всех элементов конструкции рукава (тканей, проволоки) в единое целое и одновременно обеспечение их надежной изоляции от возможного истирания друг о друга в процессе эксплуатации рукавного изделия. С технологической точки зрения рецептура резиновой смеси должна содержать наполнители в такой комбинации, чтобы обеспечивать при переработке на каландре получение «листовой» заготовки калибром от 0,5 до 1,0 мм с сохранением этой толщины слоя в процессе межоперационного хранения заготовок. Для улучшения съема смеси с каландра вводят небольшое количество стеарина (0,5–1,0 мас. ч.), что не оказывает существенного влияния на когезионные свойства.

Предъявляемым требованиям отвечают резины на основе комбинации ХПК и СКД в соотношении 90 : 10 мас. ч. Небольшая добавка полибутадиена снижает кристаллизуемость, повышает эластичность и морозостойкость резин. Адгезию к армирующим материалам повышают введением модифицирующих систем из модификатора РУ-1 и аэросила А-175 (или белой сажи БС-100). Хорошая текучесть такой смеси позволяет промежуточным слоям совулканизовываться между собой, с резиной внутреннего и наружного слоев. Обладая хорошей адгезией к проволоке, резиновая смесь обеспечивает сцепление между всеми элементами рукава, равное по величине прочности вулканизата.

Клеевая композиция должна подбираться также по принципу сродства полимеров всех слоев, предназначенных для сборки рукава в единое целое, и содержать, в первую очередь, ингредиенты, способные обеспечить склеиваемость всех элементов конструкции и монолитность изделия в целом. Как правило, в составе такой композиции содержатся смолы (например, сосновые, инден-кумароновые), а содержание наполнителей в несколько раз меньше, чем в камерной смеси.

В технологии рукавов оплеточной конструкции возможно применение пасты на основе комбинации каучуков ХПК и БНК в соотношении 1 : 1. Клеи и пасты получают растворением в смеси бензин : этилацетат в соотношении 1 : 2 (по массе) резиновых смесей на основе хлоропренового каучука. Такие смеси обычно не содержат наполнителей, а оксид цинка вводят на стадии растворения смеси. В пасты вводят минимальное количество легколетучих растворителей и высококипящие жидкости дибутилфталат и скипидар в качестве разбавителей смеси. Применение такой пасты обеспечивает хорошее сцепление между элементами конструкции [2].

2.5.3. Промазочные резиновые смеси. Данные смеси наносят на текстильные элементы конструкции рукава для улучшения конфекционных свойств и повышения монолитности рукавного изделия в целом, поэтому они должны обладать высокой пластичностью, хорошей клейкостью, а также затекать в структуру тканей. Промазочные резиновые смеси содержат, как правило, небольшое количество (30,0–60,0 мас. ч.) малоактивных минеральных наполнителей (мел, каолин, коллоидная кремнекислота) и незначительное количество техуглерода (до 0,2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) для придания композиции черного цвета. Иногда вместо минеральных наполнителей используют малоактивный печной

техуглерод в тех же дозировках. Главными компонентами таких смесей наряду с вулканизирующими агентами являются вещества, улучшающие адгезионные свойства: инденкумароновые смолы, сосновые смолы, канифоль, рубракс и др.

Промазочные смеси могут просто наноситься на ткань либо при двухразовом ее пропуске на каландре, когда ткань промазывают с двух сторон на каландре с небольшой фрикцией (1 : 1,2–1 : 1,3). За первый проход промазывают одну сторону, за второй – другую, иногда даже с небольшой накладкой резины (0,2–0,3 мм) [2, 6, 9].

2.5.4. Резиновые смеси для наружного слоя. Часто имеют такой же состав, как и для внутреннего слоя рукава, если они обладают необходимой технологичностью, то есть способностью каландроваться в тонкий лист калибром от 0,5 до 1,0 мм, или хорошей шприцуемостью для нанесения на заготовку рукава на шприц-машине. В последнем случае шприц-машина должна быть оборудована специальной насадкой, так называемой «косой головкой».

К наружному резиновому слою рукавов предъявляют ряд специфических требований (наиболее часто по стойкости к светозонному старению), поэтому в рецептуру смесей вводят дополнительные ингредиенты – противостарители (в основном производные *n*-фенилендиамин). Для получения цветных рукавов в наружный слой добавляют специальные пигменты.

В рукавах оплеточной конструкции, где используются хлопчатобумажные или синтетические нити, функцию наружного слоя часто выполняет клеевое покрытие, состав которого должен обеспечивать надежное крепление к текстильным элементам конструкции рукава, а также защиту от атмосферного или иного воздействия на изделие.

В рукавах для бензина, керосина, нефтепродуктов, минеральных масел используются смеси на основе полярных каучуков – разных марок хлоропренового и бутадиен-нитрильных, или их комбинаций в различных соотношениях. При этом для наружного слоя, контакт которого с нефтепродуктами возможен, но не постоянен, нашли применение смеси ХПК с каучуками общего назначения (при соотношениях от 95 : 5 до 50 : 50). Для повышения каркасности и твердости резин возможно введение в состав смесей термопластичных полимеризационных пластмасс, таких как полиэтилен низкой плотности (до 20,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучка) [2, 9]. В табл. 29 приведены примерные рецептуры резиновых смесей, используемых при производстве рукавов различного назначения.

Примерные рецептуры резиновых смесей для производства рукавов

Наименование ингредиентов	Назначение резиновой смеси (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)			
	Для наружного слоя		Для внутреннего слоя	
БНКС-18АМН	60,00	–	20,00	50,00
Наирит ДП	40,00	–	–	–
СКЭПТ-60	–	20,00	–	–
СКМС-30АРКМ-15	–	80,00	80,00	–
БНКС-28АМН	–	–	–	50,00
Сера	1,00	1,80	2,00	2,00
Сульфенамид Ц	2,20	0,50	–	–
Альтакс	–	–	2,00	1,50
Тиурам Д	–	0,50	–	–
Дифенилгуанидин (ДФГ)	–	–	1,00	–
Белила цинковые	3,00	5,00	3,00	4,00
Магнезия жженая	3,00	–	–	–
Стеариновая кислота	2,00	3,00	2,00	1,00
Ангидрид фталевый	1,50	–	1,00	1,00
Диафен ФП	1,00	–	2,50	2,00
Ацетонанил Р	2,00	2,00	–	2,00
Защитный воск ЗВ-П	5,00	3,00	1,00	–
Технический углерод П803	40,00	95,00	95,00	110,00
Технический углерод П514	35,00	–	–	–
Каолин	10,00	–	–	–
Мел природный	–	25,00	90,00	–
Дибутилфталат	19,50	–	–	23,00
Масло ПН-6	–	25,00	3,20	–
Парафин	–	1,00	–	–
Битум нефтяной	–	–	6,00	–
Инден-кумароновая смола	–	–	3,00	2,00

2.6. Резиновые смеси для технических пластин

Разнообразные требования, предъявляемые потребителями к резине как поделочному материалу, вызывают необходимость производить резину в виде пластин, из которых можно изготовить любое изделие простой пластинчатой формы.

Резиновая пластина различного назначения и изделия, изготавливаемые путем дальнейшей обработки ее, составляют обширную группу, объединяемую общностью основных производственных процессов. Технические пластины как в сыром, так и вулканизированном виде могут применяться в качестве полуфабрикатов для сборки различных изделий. Используется резиновая пластина

и как уплотняющий и виброизолирующий прокладочный материал: из нее изготавливают различные фасонные или простые прокладки, клапаны, рамки, фланцы и т. п.

Для изготовления технической пластины и прокладок применяются следующие группы резиновых смесей:

I группа – мягкая, высокоэластичная, для изделий, работающих в воде или на воздухе и соприкасающихся со щелочами и кислотами при температуре от -25 до $+50^{\circ}\text{C}$;

II группа – средней мягкости и эластичности, того же назначения;

III группа – жесткая, упругая, для изделий того же назначения;

IV группа – теплостойкая, эластичная, для изделий, работающих при температуре до 150°C в условиях многократных деформаций;

V группа – теплостойкая, жесткая, для изделий, работающих в тех же условиях, но в спокойном состоянии;

VI группа – маслостойкая, эластичная, для изделий, соприкасающихся с бензином, керосином, мазутом, минеральными маслами в условиях, требующих эластичности прокладочного материала, и при температуре не выше 70°C ;

VII группа – маслостойкая, жесткая, для изделий, работающих под небольшой нагрузкой;

VIII группа – маслостойкая, мягкая, для изделий, работающих в условиях многократных деформаций;

IX группа – для изделий, соприкасающихся при эксплуатации с пищевыми продуктами.

В табл. 30 приведены примерные рецептуры резиновых смесей для производства технических пластин различного назначения.

Таблица 30

**Примерные рецептуры резиновых смесей
для производства технических пластин**

Наименование ингредиентов	Назначение резиновой смеси, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука		
	Для теплостойких пластин	Для пластин, эксплуатируемых в кислотнo-щелочных средах	Для диэлектрических пластин
1	2	3	4
Бутилкаучук	100,00	100,00	100,00
Сера	2,50	2,50	2,50
Каптакс	0,70	0,70	0,70
Тиурам Д	1,40	1,40	1,40

1	2	3	4
Белила цинковые	5,00	5,00	5,00
Стеариновая кислота	4,00	4,00	4,00
Технический углерод К354	60,00	50,00	–
Технический углерод П705	20,00	50,00	–
Каолин	–	–	50,00
Диафен ФП	0,75	0,75	0,75
<i>Итого</i>	194,35	214,35	164,35

На основе этих рецептов могут быть получены качественные пластины толщиной от 0,3 до 1,3–1,5 мм. При необходимости получить пластины большей толщины следует применять метод дублирования [2].

2.7. Резиновые смеси для эбонитовых изделий

Эбонит – это твердая резина с большим содержанием серы. Эбонит химически стоек, отличный диэлектрик, обладает высокой твердостью, легко подвергается механической обработке: расточке, шлифовке, сверловке, хорошо полируется. Поэтому, несмотря на сложность изготовления и сравнительно высокую стоимость, эбонит широко применяют в химической промышленности, электро- и радиотехнике, для производства аккумуляторных баков и для медицинского оснащения.

В рецепты эбонитовых смесей могут входить натуральный, бутадиеновый, стирольный, нитрильный каучуки. Важной составной частью является регенерат. Для изготовления эбонита могут применяться все сорта натуральных каучуков. К ним предъявляется единственное требование – отсутствие механических примесей, которые могут выкрошиться при вулканизации и снизить электрическую прочность эбонита.

Эбонит из НК обладает высокой механической прочностью, хорошо поддается обработке (полируется), плотен и однороден, хотя теплостойкость его значительно ниже теплостойкости эбонита из СК. Несмотря на это, ведутся работы по замене НК на отечественные каучуки СКИ-3 и СКД.

Эбониты из СКБ обладают хорошими диэлектрическими свойствами. По сопротивлению излому они равноценны эбонитам из НК. Прочность при растяжении для эбонита из СКБ ниже, а усадка во время вулканизации больше. Теплостойкость эбонита из СКБ выше в 1,5 раза, чем эбонита из НК. В связи с тем что производство СКБ резко сокращается, назвать этот каучук в рецептуре эбонита перспективным нельзя.

Эбониты из бутадиенстирольного каучука более кислото-, влаго- и теплостойки, чем эбониты из НК. С увеличением содержания стирола диэлектрические свойства эбонита улучшаются.

Эбониты на основе СКН-26 и СКН-40 более тепло- и маслостойки по сравнению с другими каучуками, но диэлектрические свойства их несколько хуже.

Ненаполненная смесь каучука и серы дает эбонит первого сорта. Однако назначение эбонита различно, и специальные требования, предъявляемые к нему, могут быть удовлетворены только при введении в смесь других ингредиентов.

Назначение ингредиентов в эбонитовых смесях несколько иное, чем в мягких резинах.

Для вулканизации эбонита применяют серу очень тонкого помола. Иногда добавляют селен. При этом улучшаются диэлектрические свойства и теплостойкость эбонита и, самое главное, уменьшается выделение теплоты при вулканизации. Ускорители вулканизации действуют на эбонит иначе, чем на мягкие резины. Они незначительно улучшают физические свойства эбонитов, но заметно сокращают время вулканизации. Чаще других применяются ДФГ, каптакс, альтакс, сульфенамиды и MgO.

Противостарители в эбонит не вводят, так как старение его незначительно.

Ни один из наполнителей не увеличивает прочности эбонита, но добавляя наполнитель, можно изменить твердость эбонита, повысить температуру его размягчения, что очень важно при эксплуатации. Особое положение среди наполнителей занимает эбонитовая пыль. Она облегчает изготовление эбонитовых смесей, уменьшает выделение теплоты при вулканизации, снижает усадку эбонита, сокращает расход каучука. На 100,0 мас. ч. каучука берут до 300,0 мас. ч. наполнителя.

Эбонитовая пыль образуется при размоле отходов эбонитового производства или эбонитовых вулканизатов, специально приготовленных из смеси регенерата и серы. Эбонитовая пыль с воздухом

может образовывать взрывоопасные смеси. При размоле эбонитовая пыль может самовозгораться.

Наряду с эбонитовой пылью широко применяется кероген (обогащенный сланец). Создан и применяется кероген непылящий, с добавкой масла ПН-6, который уменьшает запыленность. Кероген и угольная пыль являются перспективными наполнителями.

Мягчители в эбонитовых смесях, так же как и в мягких резинах, облегчают обработку смесей на вальцах, увеличивают клейкость, снижают усадку, увеличивают водостойкость. Мягчителями для эбонита служат растительные и минеральные масла, церезин, воск, асфальт и рубракс.

Красящие вещества в рецептуре эбонита применяются редко. Обычно эбонит темного цвета. Получить цветной эбонит трудно, так как необходимо перекрыть свойственный эбониту черный цвет. Чаще других применяются сульфид цинка, литопон, диоксид титана.

В табл. 31 приведены примерные рецептуры резиновых смесей для производства эбонита различного назначения.

Таблица 31

**Примерные рецептуры резиновых смесей
для производства эбонитовых изделий**

Наименование ингредиентов	Назначение резиновой смеси, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
	Круглый эбонит		Пластины	Аккумуляторные комплекты
1	2	3	4	5
СКМС-30РП	100,00	—	—	—
СКБ	—	100,00	—	—
СКИ-3	—	—	50,00	—
СКС-30АРКП	—	—	50,00	—
СКМС-50П	—	—	—	100,00
Регенерат РКТ	150,00	—	—	250,00
Сера	85,00	40,70	45,00	90,00
ДФГ	2,50	3,00	—	2,50
Эбонитовая пыль	150,00	—	—	100,00
Каолин	50,00	—	—	—
Тальк	—	—	—	40,00
Парафин	5,00	2,30	—	—
Рубракс	—	—	—	6,00
Фталевый ангидрид	1,00	—	—	—
Оксид магния	—	—	4,50	10,00

Окончание табл. 31

1	2	3	4	5
Стеариновая кислота	1,00	–	4,50	–
Масло ПН-6	10,00	–	–	–
Ультрамарин	–	1,00	–	–
Минеральное масло	4,00	4,50	–	20,00
Известь гашеная	–	–	–	15,00

Эбонитовые изделия подразделяют на три группы: поделочный эбонит, формовые и клеевые эбонитовые изделия. Поделочный эбонит – это пластины, стержни, трубки; их применяют в производстве деталей радио-, телефонной и другой аппаратуры. Поделочный эбонит может быть техническим и диэлектрическим. К формовому эбониту относятся аккумуляторные баки, комплектующие их детали и др. [2, 6, 9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: НППА «Ис-тек», 2009. – 500 с.
2. Принципы составления и оптимизации рецептур резиновых смесей / В. М. Гончаров [и др.]. – Красноярск: СибГТУ, 2002. – 84 с.
3. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров [и др.]. – М.: САНТ-ТМ, 2001. – 400 с.
4. Справочник резинщика: материалы резинового производства. / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова – М.: Химия, 1971. – 607 с.
5. Большой справочник резинщика. В 2 ч. Ч. 1 / под ред. П. И. Захарченко [и др.]. – М.: ООО «Издательский центр» Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.
6. Большой справочник резинщика. В 2 ч. Ч. 2 / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр» Техинформ» МАИ», 2012. – 648 с.
7. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: ВГТА, 2003. – 871 с.
8. Левченко, С. И. Основные принципы построения рецептур резин для РТИ / С. И. Левченко, В. М. Гончаров, Л. А. Гончарова. – Красноярск: СибГТУ, 2002. – 39 с.
9. Осошник, И. А. Производство резиновых технических изделий / И. А. Осошник, Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова. – Воронеж: ВГТА, 2007. – 972 с.
10. Пичугин, А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин / А. М. Пичугин. – М.: НПО машиностроение, 2008. – 383 с.
11. Гришин, Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). В 2 ч. Ч. 1 / Б. С. Гришин. – Казань: КГТУ, 2010. – 506 с.
12. Гришин, Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). В 2 ч. Ч. 2 / Б. С. Гришин. – Казань: КГТУ, 2010. – 488 с.
13. Дик, Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания / Дж. С. Дик; под ред. Дж. С. Дика. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.

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

15. Щербина, Е. И. Структура и свойства резин / Е. И. Щербина, Р. М. Долинская. – Минск: БГТУ, 2004. – 135 с.

16. Мартин, Дж. М. Производство и применение резинотехнических изделий / Дж. М. Мартин, У. К. Смит; под ред. С. Ч. Бхати, В. Н. Красовского. – СПб.: Профессия, 2006. – 480 с.

17. Технология резиновых изделий / Ю. А. Аверко-Антонович [и др.]. – Л.: Химия, 1991. – 352 с.

18. Современное состояние мирового производства неформовых и формовых РТИ. Аналитическая обзорная информация. – М.: НИИЭМИ, 2005. – 233 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Основы составления рецептур резиновых смесей.....	4
1.1. Характеристика основных ингредиентов, входящих в состав рецептур резиновых смесей	4
1.2. Влияние каучука и ингредиентов на свойства резиновых смесей и резин	9
1.3. Выбор каучука	10
1.4. Вулканизирующая группа.....	19
1.5. Выбор наполнителей резиновых смесей	27
1.6. Выбор пластификаторов (мягчителей)	36
1.7. Противостарители.....	40
1.8. Технологические добавки	47
1.9. Состав и форма записи рецептур резиновых смесей	48
2. Принципы построения рецептур резиновых смесей для резинотехнических изделий.....	54
2.1. Резиновые смеси для плоских приводных ремней и конвейерных лент	54
2.2 Резиновые смеси для производства клиновых ремней	58
2.2.1. Материалы для слоев сжатия и растяжения.....	59
2.2.2. Резины для эластичного слоя и обкладки кордов.....	63
2.2.3. Резины для промазки тканей.	65
2.2.4. Клеи в производстве ремней.....	67
2.3. Резиновые смеси для формовых резинотехнических изделий	69
2.4. Особенности рецептуры резиновых смесей для неформовых изделий	75
2.5. Резиновые смеси для производства рукавов	83
2.5.1. Камерные резины (для внутреннего слоя рукава)	84
2.5.2. Каркасные резины промежуточных слоев	87
2.5.3. Промазочные резиновые смеси	88
2.5.4. Резиновые смеси для наружного слоя	89
2.6. Резиновые смеси для технических пластин.....	90
2.7. Резиновые смеси для эбонитовых изделий.....	92
Литература.....	96

Учебное издание

Шашок Жанна Станиславовна
Касперович Андрей Викторович
Усс Елена Петровна

**ОСНОВЫ
РЕЦЕПТУРОСТРОЕНИЯ
ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. П. Приходько*
Компьютерная верстка *О. П. Приходько*
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 11.11.2013. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 5,8. Уч.-изд. л. 5,9.
Тираж 60 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.