

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки
полимерных материалов

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

**Тексты лекций для студентов специальности
1-48 01 02 «Химическая технология органических
веществ, материалов и изделий» специализации
1-48 01 02 05 «Технология переработки
эластомеров»**

**Шашок Ж.С. – доцент
кафедры технологии
нефтехимического синтеза и
переработки полимерных
материалов**

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭЛАСТОМЕРАХ (каучуки, резиновые смеси, резины, термопласты) и общие принципы составления рецептуры резиновых смесей. Требования предъявляемые к резиновым смесям.

Эластомерами в настоящее время принято называть полимеры, полимерные композиции, обладающие в широком температурном интервале высокой эластичностью – способностью подвергаться значительным (до 1000%) обратимым деформациям при малых напряжениях. Эта способность проявляется в интервале между температурой кристаллизации ($T_{кр}$) или стеклования (T_c) и температурой перехода эластомера в вязкотекучее состояние (T_t). В отличие от других полимерных материалов температурный интервал высокоэластичности эластомеров включает комнатную температуру. К эластомерам относятся **каучуки, резиновые смеси, резины и термоэластопласты.**

Эластомеры, которые могут быть переработаны в резину, обычно называются **каучуками**. До 1932 года практически единственным материалом из которого получали резину был натуральный каучук (НК). Синтез каучука из бутадиена, осуществленный в 1932 году в СССР в крупном заводском масштабе, по способу разработанному С.В.Лебедевым, послужил началом развития новой отрасли промышленности – промышленности производства синтетического каучука (СК). В настоящее время каучуки являются одним из наиболее широко распространенных видов полимерных материалов. Их мировое потребление превысило 10 млн.т., а ассортимент весьма разнообразен и непрерывно расширяется.

Для получения резины с заданным комплексом свойств готовят **резиновую смесь** - композицию каучуков и ингредиентов определенного состава, для чего требуется точное дозирование применяемых материалов, осуществляемое в основном посредством развески. Ингредиенты необходимы как для осуществления химических превращений каучуков в процессе их переработки (повышение пластичности, поперечное сшивание и др.), так и для придания резиновым изделиям определенных свойств.

Эластомеры применяются преимущественно в виде **резин**, представляющие собой технические продукты вулканизации резиновых или латексных смесей, в которых макромолекулы каучука связаны между собой прочными химическими связями в единую вулканизационную сетку. Эластомер считают сшитым, если на 100 элементарных звеньев макромолекулы приходится от 0,1 до 1 и более поперечных связей.

В повседневной практике к резинам часто относят **термоэластопласты**, изделия из которых получают без вулканизации, однако молекулы этих полимеров связаны между собой достаточно прочными физическими связями, которые не разрушаются в определенном температурном интервале.

Общим признаком эластомеров является их молекулярное строение – в виде длинных цепей со значительной способностью к внутримолекулярному вращению звеньев вокруг валентных связей основной цепи. Энергия активации этого вращения определяет эластические свойства полимера и температурные пределы проявления высокоэластичности.

Резиновые смеси, из которых получают подавляющее количество резин (резиновых изделий), представляют собой сложные многокомпонентные системы на основе каучука или комбинации каучуков.

Кроме каучука (каучуков), в состав резиновых смесей входят другие компоненты, которые применительно к резиновым смесям принято называть **ингредиентами** (с латинского – входящий в состав). Каждый из ингредиентов играет специфическую роль в процессе изготовления резиновых смесей, их переработки, вулканизации и эксплуатации резиновых изделий.

Например, вещества, составляющие вулканизирующую систему, обеспечивают вулканизацию, т.е. превращение пластичной и вязкоупругой резиновой смеси в высокоэластичную резину в результате образования при температуре вулканизации единой пространственной сетки. Наполнители улучшают технологические свойства резиновых смесей, во всех случаях снижают стоимость изделий и в ряде случаев (при использовании активных наполнителей) повышают прочностные свойства резин и их износостойкость.

Состав резиновых смесей с указанием содержания каждого ингредиента называют **рецептом**. Один и тот же рецепт (в пересчете на каждый ингредиент) записывают в массовых частях на 100 мас.ч. каучука, массовых процентах, объемных процентах, а также в виде готового рецепта для изготовления резиновой смеси (в килограммах или граммах на одну навеску) на определенном виде оборудования. Таким образом, под рецептурой следует понимать количественный и качественный состав входящих в рецепт компонентов

Требования к резиновой смеси

Резиновая смесь, изготовленная по определенному рецепту, должна обеспечивать заданные технические свойства резин, быть технологичной при изготовлении и переработке в изделие, иметь минимальную стоимость, обеспечивать максимальную производительность труда и минимальный расход энергии при изготовлении и переработке, содержать доступные каучуки и ингредиенты, обладать удовлетворительными санитарно-гигиеническими характеристиками.

В наиболее общем виде резиновая смесь содержит следующие компоненты:

- каучук или смесь каучуков;
- вулканизирующую систему, включающую вулканизирующий агент, ускоритель (или смесь ускорителей), активаторы, которые являются

совершенно необходимыми для резиновой смеси любого состава для перевода резиновой смеси из пласто-эластического состояния в эластическое состояние при вулканизации;

- наполнители;
- пластификаторы (мягчители);
- противостарители, включающие в себя: антиоксиданты, антиозонанты, противоутомители и защищающие резиновые изделия соответственно от теплового, озонного или светового старения, а так же от утомления;
- замедлители преждевременной вулканизации;
- акцепторы голоидоводородов (при использовании голоидосодержащих каучуков или других полимеров);
- ингредиенты специального назначения: модификаторы, ускорители пластикации, порообразователи, антипирены, антистатики и др.

Ингредиенты резиновых смесей часто, помимо своего основного назначения, выполняют и другие функции. Так, ускорители из класса тиурамсульфидов и дитиокарбоматов являются эффективными антиоксидантами; технический углерод, кроме своего основного назначения, выполняет роль светостабилизатора, а диоксид кремния, являясь так же полуактивным наполнителем, является так же модификатором адгезии, повышающим прочность связи резин с армирующими материалами.

Более того, в зависимости от состава резиновой смеси ее ингредиенты могут выполнять противоположные функции: в частности, 2-меркаптобензтиазол (каптакс), и ди-(2-бензтиазолил)-дисульфид (альтакс) являются ускорителями серной вулканизации ряда каучуков общего и специального назначения, но резко замедляют вулканизацию хлоропреновых каучуков.

В зависимости от назначения резиновой смеси и технологии изготовления из нее изделий качественный и количественный состав ингредиентов в рецептуре может существенно изменяться. Свойства резин на основе каждого конкретного каучука (смеси каучуков), можно улучшить рецептурными приемами только до определенной степени, т.е. ингредиенты резиновых смесей лишь способствуют наиболее полной реализации свойств каучука (каучуков).

Основные свойства резин как конструктивного материала

Общая деформация полимеров может рассматриваться как сумма трех составляющих: упругой, высокоэластической и пластической. Для каучуков и резиновых смесей при обычных температурах и скоростях нагружения доля упругой деформации всегда мала, поэтому их следует отнести к **упруговязким материалам.**

В отличие от каучуков и резиновых смесей в вулканизированной резине благодаря образованию пространственной сетки существенно снижается доля пластической необратимой составляющей деформации, и деформация приобретает преимущественно высокоэластический обратимый характер в широком интервале температур. Поэтому резину относят к **вязкоупругим материалам**.

При деформации с бесконечно малой скоростью каучук и резиновые смеси по своим свойствам подобен жидкости, напряжение в них приближается к нулю, в то же время резина ведет себя как твердое упругое тело, в котором напряжение сохраняет конечное значение. Таким образом, свойства, характерные для каучука и резиновых смесей, в значительной степени определяют их поведение при переработке, что в свою очередь, влияет на качество готового изделия.

При проведении испытаний каучука и резины следует учитывать некоторые характерные особенности этих материалов. Важнейшей является существенная зависимость механических свойств от продолжительности действия силы, скорости деформирования и от температуры. Необратимое изменение механических свойств может происходить в результате воздействия ряда внешних факторов, способных влиять на структуру материала. К их числу следует в первую очередь отнести механические деформации, высокие температуры, свет, озон, кислород и др.

Некоторые свойства каучуков и резиновых смесей помогают предсказывать поведение материалов при переработке и характеризуют технологические свойства этих материалов.

Общая характеристика отрасли

Существенной и отличительной особенностью производство изделий из резины является неразрывное сочетание в нем механических и химических процессов.

Производство начинается с приемки и складирования материалов, а так же их предварительной подготовки. Перед подготовкой необходимо освободить их от тары, а некоторые, например кристаллизирующиеся каучуки, предварительно прогреть – **декристаллизовать**. Некоторые каучуки подвергают специальной механической обработке – **пластикации** – с целью предания им необходимых для производства технологических свойств.

Затем осуществляется процесс **дозирования** посредством развески.

Целью процесса **смешения** является равномерное распределение ингредиентов в среде полимера. Каучуки до образования между их молекулами поперечных связей в определенных условиях находятся в вязкотекучем состоянии и обладают пластическими свойствами, т.е. способностью к механическим необратимым деформациям, свойственным вязким жидкостям. Ингредиенты в массе каучуков распределяются под

действием сдвига, возникающим при обработке каучуков и ингредиентов в специальных машинах. При смешении каучуков с ингредиентами происходит не только перемешивание компонентов, но и ряд сложных физико-химических и химических явлений; структурные превращения полимеров под действием механических напряжений; взаимодействие между компонентами резиновой смеси и др. Характер этих явлений определяется условиями переработки, поэтому резиновые смеси одинакового состава могут иметь различные свойства. Для воспроизводства свойств режимы приготовления резиновых смесей строго регламентируются по разным параметрам.

Резиновые смеси являются основным полуфабрикатом, из которого изготавливают резиновые изделия. Резиновые смеси, как и каучуки, обладают пластическими свойствами, поэтому при определенных условиях они подвергаются **формованию** различными методами с целью получения предварительных заготовок.

Завершающим и важнейшим процессом в производстве резиновых изделий является **вулканизация**. В процессе вулканизации происходит соединение макромолекул каучука поперечными химическими связями в пространственную вулканизационную сетку, в результате чего пластичная резиновая смесь превращается в высокоэластичную резину.

Таким образом, в процессе переработки на стадии вулканизации происходит необратимое существенное изменение свойств перерабатываемого материала.

Наряду с традиционным технологическим процессом производство резиновых изделий из «твердого» каучука в резиновой промышленности довольно широко распространено получение изделий из водных дисперсий каучуков - **латексов**.

В последнем случае энергоемкий процесс приготовления резиновых смесей заменен процессом приготовления латексных смесей, представляющих собой коллоидные системы. При этом происходит диспергирование ингредиентов в маловязкой водной среде и поэтому отсутствуют затраты большого количества энергии. Способы формирования по этой технологии совершенно специфичны. Они основаны на разрушении латексной смеси высушиванием или действием растворов электролитов. После формования полуфабрикат сушат, а затем вулканизируют. Применение латексов позволяет получать некоторые изделия, которые не могут быть изготовлены из растворов твердого каучука.

Широкое распространение в резиновой промышленности находят растворы резиновых смесей в органических растворителях - **резиновые клеи**. Резиновые клеи применяются для крепления резин к другим материалам, а так же при производстве изделий, например прорезиненных тканей, перчаток и др.

В настоящее время разработана и находит все большее применение в промышленности, переработка каучуков и резиновых смесей в тонкодисперсном виде – так называемая «порошковая» технология изготовления резиновых изделий. Такая технология позволит автоматизировать наиболее трудоемкие стадии изготовления резиновых изделий - развеску и смешение, снизить энергозатраты на их проведение и применить некоторые новые технологические операции.

Другим новым и перспективным направлением в производстве резиновых изделий является переработка «жидких каучуков»-низкомолекулярных олигомеров на основе диенов, олефинов и их сополимеров.

Применение «жидких каучуков» позволяет создать такую технологию, при которой в одной стадии объединены процессы смешения, формования и вулканизации. Это создает принципиальные возможности для полной автоматизации предприятий резиновой промышленности.

Конечным выпускаемым продуктом является изделие. В большинстве случаев – это деталь машины, что сближает резиновую промышленность, химическую по существу основных технологических процессов с отраслями машиностроения.

Общая характеристика каучуков. Натуральный каучук (НК). Получение и виды НК. Состав и строение НК, их влияние на физико-химические, технологические и технические свойства. Технологические свойства. Вулканизация НК, свойства вулканизатов из НК. Применение НК на современном этапе и в перспективе.

В зависимости от свойств и области применения можно выделить **каучуки общего назначения**, применяемые в массовом производстве изделий (шины, резиновые технические изделия, обувь и др.), и **каучуки специального назначения** для изготовления резин с некоторыми специфическими свойствами (стойкость к различным средам, газонепроницаемостью, морозостойкостью и др.).

Все известные в настоящее время каучуки являются полимерами – высокомолекулярными соединениями с повторяющимися одной или несколькими структурными единицами (звеньями). Поведение и свойства каучуков определяются в основном строением, химическим составом, молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением и взаимным расположением макромолекул.

НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

Первые сведения об использовании натурального каучука, выделяемого из млечного сока тропических каучуконосных деревьев, относятся к 16 веку.

Промышленное применение натурального каучука (НК) в Европе началось в первой половине 19 века. Вначале изготавливали прорезиненные ткани с применением растворов каучука в органическом растворителе. Однако по прочности и долговечности такие изделия были мало пригодны для практических целей. После открытия в 1839 г. процесса вулканизации, обеспечивающего перевод термопластичного липкого малопрочного каучука в высокоэластичную прочную резину, его применение для производства различных изделий во всех развитых странах резко возросло.

Источником получения натурального каучука является млечный сок каучуконосных растений - латекс. В настоящее время натуральный каучук практически весь получают с плантаций бразильской гевеи, расположенных главным образом в тропической Юго-Восточной Азии.

Латекс представляет собой водную дисперсию каучука:

каучук	34-37 %
вода	52-60 %
белки	2-2,7 %
смолы	1,65-3,4 %
сахар	1,5-4,2 %
зола	0,2-0,7 %

Латекс имеет самостоятельное промышленное применение, поэтому его на плантациях подщелачивают для стабилизации и далее концентрируют центрифугированием или выпариванием до содержания каучукового вещества, соответственно 75 %, затаривают в бочки и отправляют потребителю. Торговая марка центрифугированного латекса носит название **квалитекс**; упаренного - **ревертекс**.

Каучук в латексе находится в виде мельчайших частиц шарообразной или грушевидной формы, называемых обычно глобулами. Размеры глобул не одинаковы, они имеют диаметр от 0,05 до 3 мкм. Внутренняя часть состоит из каучука, наружный - защитный слой, который содержит природные белки (протеины), липиды и мыла жирных кислот. В каучуке белки и смолы являются естественными противостарителями.

Латекс, вытекший из дерева, имеет слабощелочную реакцию ($pH=7,2$) и остается стабильным в течение некоторого времени; затем начинается понижение pH до 6,9 - 6,6, после чего происходит **коагуляция** - выделение каучуковой фазы. Коагуляция каучука вызывается кислотами, которые образуются под действием ферментов, постоянно присутствующих в латексе.

Выделяют каучук из латекса двумя способами:

1. Испарением (упариванием) воды, все составные части латекса

остаются в каучуке и помогают получить порошкообразный НК.

2. Коагуляцией латекса с последующей промывкой и сушкой полученного коагулюма.

Это основной способ получения НК и от того, как его реализуют на практике, каучук получает различные торговые наименования, а от того каково качество латекса и как тщательно был проведен процесс, каучуки различных торговых наименований делят на сорта. В зависимости от способа получения и качества НК насчитывается десятки его видов: согласно международной классификации его подразделяют на 8 типов и 35 сортов. Наиболее распространенными типами НК являются смокед-шитс и светлый креп. Выпускаются другие типы НК, например, бланкет-креп, скрап (или его отходы).

Смокед-шитс получают усреднением собранного латекса и стабилизацией его антикоагулирующими добавками (аммиаком, формалином) до $\text{pH} > 10$.

Затем латекс фильтруют, разбавляют до 15 - 20 % концентрации и коагулируют 1 % раствором уксусной или муравьиной кислоты.

Коагулюм вальцуют на простых, затем на рифленых вальцах и в виде листов вымачивают в воде для удаления примесей.

Далее листы сушат и коптят в продуктах сгорания коры кокосовых орехов при температуре 40 - 50 °С в течение 7-10 суток. Фенолы, содержащиеся в дыму, консервируют каучук, защищая его углеводородную часть от действия микроорганизмов: грибков и т.д. Листы сортируют, укладывают в кипы весом около 100 кг, подпрессовывают, оборачивают защитными листами низкосортного или того же каучука и охлаждают для кристаллизации с целью сохранения формы кип при хранении и транспортировке.

Рифленый смокед-шитс выпускают нескольких сортов, из которых самый высококачественный называется IX RSS; сорта RSS-1 – RSS-5 (в других источниках 1RSS4-5RSS) менее качественны - имеют следы плесени, ржавчины, пузырьков, посторонних включений, неоднородную окраску каучука.

Светлый креп получают почти также, как и смокед-шитс, но перед коагуляцией в латекс добавляют 1 % раствор сернистого натрия (Na_2SO_3) и коагулируют 1 % раствором уксусной кислоты. Бисульфит Na (иногда применяют ксилитмеркаптан) осветляет НК при сушке и служит антисептиком. Коагулюм обрабатывают и промывают водой на рифленых, а в конце на гладких вальцах, сушат. После сортировки листы укладывают в кипы весом около 100 кг, талькуют и упаковывают в мешки.

Сорта: светлый креп (белый, тонкий IX, 1); светлый толстый креп IX (высший сорт); IX, 1, 2, 3; компокреп (1, 2, 3) и т.д. Арабские цифры указывают на увеличение дефектов в каучуке.

Подобная классификация обоих типов НК субъективна, поэтому был разработан Малазийский стандарт SMR, в котором предусмотрены строго регламентируемые условия получения каучука, контроль его качества осуществляется по количеству примесей, летучих веществ, количеству азота, которое коррелирует с индексом сохранения пластичности по Уоллесу. По степени ухудшения качества такие каучуки можно расположить в ряд: SMR-5; SMR-10; SMR-20; SMR-50. Высококачественный SMR-5 получают только из латекса, в составе каучуков SMR-20 и SMR-50 могут входить компоненты отходов (скрапа) НК.

Для предотвращения структурирования каучуков SMR в них добавляют монофункциональные амины. Подобные каучуки с постоянной вязкостью имеют индексы CV и LV и обозначаются: SMR-5 CV50, или SMR-5 LV 10, что означает вязкость по Муни при 100 °С, соответственно 45 - 55 и 65 - 75 усл.ед.

Выпускают также НК депротенинизированный (без протеинов), наполненный ароматическим или парафинонафтовым маслом (20 – 40 %), техническим углеродом или эпоксицианированным.

Специальные типы натурального каучука.

Различные специальные типы: натурального каучука можно получить по технологиям, описанным в пунктах 1-3.

Каучук	Сырье
ТСК L, ТСК-CV50, ТСК-CV60	каучуки, полученные из высококачественного промышленного цельного латекса кислотной коагуляцией
ТСК 5L, ТСК 5	каучуки, полученные из листового или крепового материала и/или их смеси
ТСК 10, ТСК 1 OCV	каучук, полученный из свежего коагулюма или из некопченых листов
ТСК 20, ТСК 20CV	каучук, полученный из коагулюма
ТСКGP	каучук, полученный из смеси латекса и плантационного каучука

НИИШП разработал «Методические рекомендации по приемке и хранению натурального каучука», которое является документом, в соответствии с которым производится приемка и хранение НК на заводах шинной и резиновой промышленности. Данные рекомендации распространяются на листовые каучуки и технически специфицированные (классифицированные) НК различных стран производителей (применяются на территории России и стран СНГ).

Технически специфицированный натуральный каучук (ТСК, TSR)
 - тип натурального каучука, свойства которого регламентируются техническими стандартами, следующих сортов: CV, L, 5, 10, 20, 50,

На основании этих сортов могут выпускаться каучуки с постоянной вязкостью (**10CV, 20CV, CV40, CV50, CV58, CV60, CV70**), маслonaполненные и др.

Эти технически специфицированные натуральные каучуки, помимо прочих, имеют следующие обозначения, согласно производящим их странам:

SMR (Standard Malaysian Rubber) - стандартный малайзийский каучук

SIR (Standard Indonesian Rubber) - стандартный индонезийский каучук

SSR (Standard Singapore Rubber) - стандартный сингапурский каучук

SLR (Standard Lanka Rubber) - стандартный шри-ланкийский каучук

STR (Standard Thai Rubber) или **TTR** (Thai Technical Rubber) - стандартный таиландский каучук

SPR (Standard Philippines Rubber) - стандартный филиппинский каучук

CSK (Caotsoue Standard Kampuchea) - стандартный кампучийский каучук

NSR (Nigerian Standard Rubber) - нигерийский стандартный каучук

SVR (Standard Vietnamese Rubber) - стандартный вьетнамский каучук

ISNR (Indian Standard Natural Rubber) - стандартный индийский каучук

CSR (Cote d'Ivoire Standard Rubber) - Кот д'Двуар стандартный каучук
CAM или **CNR** (Cameroon Natural Rubber) - стандартный камерунский каучук

SCR (Standard Chines Rubber) - стандартный китайский каучук

PNG CR (Papua New Guinea) - Папуа Новая Гвинея

LIB (Liberia) – Либерия

GAB (Gabon) - Габон **GHA**

(GH, Ghana) Гана

Zaire – Заир

Malawi – Малави

Ожидается объединение стандартных схем африканских стран производителей и введение единой схемы **SAR** (Standard African Rubber).

В таблице 1 приведены наиболее широко выпускаемые и применяемые марки специфицированного натурального каучука и их соотношение с принятыми международными сортами ТСК.

Сорта ТСК и основные марки стран-производителей

Страны производители	Сорта ТСК					
	CV	L	5	10	20	50
	Марки стран производителей					
Индонезия	SIR 3CV50 SIR 3CV60 SIR 3CV70	SIR 3L	SIR 5 SIR 3WF	SIR 10 SIR 10VK	SIR 20 SIR 20VK	-
Малайзия	SMR 3CV50 SMR 3CV60	SMR 3L	SMR 5 SMR WF	SMR 10 SMR	SMR 20 SMR	

	SMR 3CV70			10CV	20CV	
Тайланд	STR 3CV60 STR 3CV50 STR 3CV60 STR 3CV70	STR XL STR 3L STR 5L	STR 5	STR 10 STR 10CV	STR 20 STR 20CV	
Вьетнам	SVR CV 50 SVR CV 60	SVR L SVR 3L	SVR 5L	SVR 10	SVR 20	
Кампучия		CSK 5L	CSK 5	CSK 10	CSK 20	
Индия	ISNR 3CV	ISNR 3L	ISNR 5	ISNR 10	ISNR 15 ISNR 20	ISNR 50
Шри Ланка		SLR L			SLR 20	
Китай	SCR CV	SCR L	SCR 5	SCR 10	SCR 20	SCR 50
Габон			TSR GAB 5	TSR GAB 10	TSR GAB 20	
			Gabon 5	Gabon 10	Gabon 20	
Камерун	HEVEGAM 5CV50 HEVEGAM 5CV50					
	SAFACAM 5CV60					
Гана	Ghana CV	Ghana L	Ghana 5	Ghana 10	Ghana 20	Ghana 50
	TSR CV	TSR L	TSR 5	TSR 10	TSR 20	TSR 50
Либерия	TSR LIB CV	TSR LIB L	Liberia 5	Liberia 10	Liberia 20	Liberia 50
	TSR CV	TSR L	TSR 5	TSR 10	TSR 20	TSR 50
Малави	Malawi CV	Malawi L	Malawi 5	Malawi 10	Malawi 20	Malawi 50
	TSR CV	TSR L	TSR 5	TSR 10	TSR 20	TSR 50
Кот Д Ивуар	Наименование производителя и марки, например					
		PACK RUB 5L		SOGB 10 SAPH 10		
Сингапур			SSR 5	SSR 10	SSR 20	SSR 50
Новая Гвинея	PNG CRC	PNG CRL	PNG 5	PNG 10 PNG CRG	PNG 20	PNG 50

Обозначения, приведенные в таблице:

CV(VK)-каучук со стабилизированной связью;

LV-латексный каучук со стабилизированной связью, содержит 4 масс.ч.на 100 масс.ч каучука неокрашивающего минерального масла;

L-латексный каучук светлый;

XL- латексный каучук особо светлый;

WF-каучук из цельного латекса;

Листовые каучуки типа рифленых смокед-шитов и крепов следующих сортов: **рифленых смокед-шиты (RSS) и крепы**. В настоящих рекомендациях описаны 35 стандартных международных сортов листового натурального каучука, объединенных в 8 групп (табл.2), которые охватывают всю международную торговлю сухим натуральным каучуком, продаваемым на основе *визуальной рассортировки*.

Группы и сорта листового натурального каучука в соответствии с «Международным стандартом по качеству и упаковке различных сортов натурального каучука»

Группа и сорт каучука	Обозначения, принятые на мировом рынке
<p>Рифленых смокед-шиты рифленых смокед-шит экстра (LX) рифленых смокед-шит, сорт 1 рифленых смокед-шит, сорт 2 рифленых смокед-шит, сорт 3 рифленых смокед-шит, сорт 4 рифленых смокед-шит, сорт 5</p>	<p>Ribbed Smoked Sheets №IX RSS № 1 RSS № 2 RSS № 3 RSS № 4 RSS № 5 RSS</p>
<p>Белые и светлые крепы Тонкий белый креп экстра (LX) Тонкий белый креп, сорт 1 Толстый светлый креп экстра(LX) Толстый светлый креп, сорт 1 Тонкий светлый креп экстра(LX) Тонкий светлый креп, сорт 1 Толстый светлый креп, сорт 2 Тонкий светлый креп, сорт 2 Толстый светлый креп, сорт 3 Тонкий светлый креп, сорт 3</p>	<p>White and Pale Crepes № IX Thin White Crepe № 1 Thin White Crepe № IX Thick Pale Crepes № 1 Thick Pale Crepes № IX Thin Pale Crepes № 1 Thin Pale Crepes № 2 Thick Pale Creps № 2 Thin Pale Crepes № 3 Thick Pale Crepes № 3 Thin Pale Crepes</p>
<p>Плантационные коричневые крепы (перевальцованные) Толстый коричневый креп, сорт LX Тонкий коричневый креп, сорт LX Толстый коричневый креп, сорт 2X Тонкий коричневый креп, сорт 2X Толстый коричневый креп, сорт 3X Тонкий коричневый креп, сорт 3X</p>	<p>Estate Brown Crepes № LX Thick Brown Crepes № LX Thib Brown Crepes № 2X Thick Brown Crepes № 2X Thin Brown Crepes № 3X Thick Brown Crepes № 3X Thin Brown Crepes</p>
<p>Компо – крепы Компо, сорт 1 Компо, сорт 2</p>	<p>Compo Crepes № 1 Compo №2 Compo</p>

Компо, сорт 3	№3 Compo
Тонкие коричневые крепы (перевальцованные) Тонкий коричневый креп, сорт 1 Тонкий коричневый креп, сорт 2 Тонкий коричневый креп, сорт 3 Тонкий коричневый креп, сорт 4	Thin Brown Crepes (Remills) №1 Thin Brown Crepes №2 Thin Brown Crepes №3 Thin Brown Crepes №4 Thin Brown Crepes
Толстые бланкет-крепы (янтарные) Толстый бланкет-креп, сорт 2 Толстый бланкет-креп, сорт 3 Толстый бланкет-креп, сорт 4	Thick Blanket Crepes (ambers) №2 Thick Blanket Crepes (ambers) №3 Thick Blanket Crepes (ambers) №4 Thick Blanket Crepes (ambers)
Гладкие крепы из скребков Стандартный гладкий креп из скребков Твердый гладкий креп из скребков	Flat Bark Crepes Standard Flat Bark Crepes Hand Flat Bark Crepes
Чистый коричневый бланкет-креп	Pure Smoked Blanket Crepes

Термины, используемые при описании листового каучука:

Грязная упаковка - любое инородное включение, например, трава, тростник, пальмовые щепки, бумага, куски ткани, деревянные щепки или другие инородные примеси, не перечисленные в спецификациях как допустимые.

Губчатые листы - листы, содержащие слишком много пузырьков или раковин, вплоть до полного заполнения всей пластины, вызванного избыточной ферментацией при коагуляции. Эти листы отличаются мягкостью и плохим качеством в результате плохого приготовления.

Дефекты - всякого рода дефекты, пятна или искажения нигде не классифицированные, за исключением незначительных искажений, получающихся при вальцевании рифленого смокед-шита.

Изменение цвета - изменение первоначального цвета служит признаком биохимического разложения каучука в результате недостаточно тщательной просушки упаковываемого каучука. Изменение цвета может сопровождаться образованием плесени, местным перегревом, и/или неприятным запахом.

Инородные включения - любые материалы, кроме каучуковых углеводов и натуральных веществ, встречающихся в каучуковом латексе.

Кислый и неприятный запахи - такой запах возникает при гниении каучука.

Клейкий каучук - липкий, вязкий или клейкий каучук.

Крапины или частицы коры - фактически это частицы наружного покрытия древесных стволов, веток и корней растений, но для каучука этот термин относится ко всем, посторонним примесям, органического происхождения.

Крапчатый каучук - каучук, содержащий крапины, пятна или полосы более темной окраски и/или пятна в результате развития грибков.

Крепкий каучук - каучук, который равномерно прочен и тверд, в противоположность каучуку слабому и губчатому.

Недообработанный каучук - каучук, который сохранил достаточное количество начальной влаги и имеет беловатый оттенок.

Недосушенный каучук - порции каучука, которые не были тщательно просушены в процессе копчения или сушки

Непрозрачные листы - непрозрачные участки на поверхности листов (главным образом рифленого **смокед-шитса**).

Обожженные листы - каучук, обугленный в результате слишком близкого соприкосновения с дымящим огнем. При копчении этот каучук стал черным и окисленным.

Окисленный каучук - каучуковый углеводород, какой-либо из компонентов серума каучука или какие-нибудь посторонние вещества в каучуке, образовавшие соединения с кислородом, в результате чего произошло ухудшение или деструкция каучука.

Отбеленный каучук - каучук, который абсорбировал избыточное количество влаги.

Пена - губчатый материал, снятый с верхней части резервуаров для коагулирования латекса. Полученный из него каучук обладает такими вулканизационными свойствами, как и обычный каучук.

Перегретый каучук - мягкие липкие пятна или полосы на каучуке, независимо от причины, их вызвавшей.

Перекопченный каучук - каучук, который в результате избыточного копчения становится непрозрачным. Этот признак не относится к каучуку, который слегка обуглился в результате слишком близкого соприкосновения с дымящим огнем.

Примеси меди и марганца - эти примеси определяются визуальным осмотром образца, взятого из партии каучука, и в тех случаях, когда обнаруживается одно из перечисленных условий: раковины, изменения цвета, окисленный и клейкий каучук, перегретый каучук, то это может быть вызвано присутствием в каучуке медных или марганцевых соединений.

Прочный каучук - каучук, имеющий способность сопротивляться растяжению или деформации.

Пузырьки - небольшие круглые пузырьки воздуха или газа в каучуке, образовавшиеся при коагуляции в результате захвата воздуха или вследствие слабой ферментации. Внутренние поверхности пузырьков обычно сухие и неклеякие.

Раковина - мешочек, углубление, карман, впадина на листе "или" внутри листа каучука, образовавшиеся в результате деструкции и выделения газов во время обработки. Внутренние поверхности раковин часто клейкие.

Скреп - отходы при производстве НК: обрезки листов, нестандартные листы, блоки, оскребки каучука, скоагулировавшегося на коре дерева, оскребки, собранные на земле.

Слабый каучук (иногда именуется хрупким каучуком)-рифленый смокд-шитс, который легко разрывается или ломается при резком напряжении.

Смолистые вещества (ржавчина) - легко видимый без растяжения и надрезки некаучуковый коричневый налет на поверхности копченых листов.

Снятый латекс - остаточная жидкость с очень малым массовым содержанием сухого каучука; эта жидкость образуется как побочный продукт при концентрировании нормального жидкого латекса.

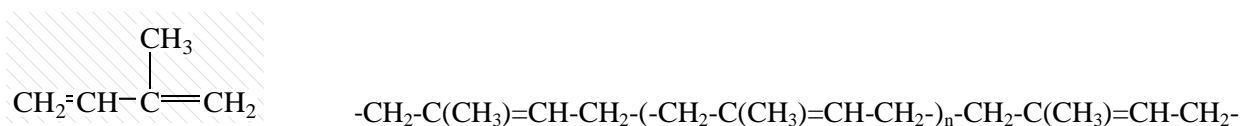
Сухой каучук - этот каучук характеризуется полным отсутствием влаги, что определяется при визуальном осмотре.

Состав, строение и физико-химическая характеристика НК

В состав каучука входят: углеводород каучука (основная часть), влага, вещества ацетонового экстракта, азотсодержащие вещества (главным образом протеины), зола (неорганические вещества). Содержание этих веществ в каучуках зависит от способа приготовления каучука.

Состав очищенного НК (по данным элементного анализа) соответствует эмпирической формуле C_5H_8 . Однако этой формулы не достаточно для молекулярной характеристики каучука. И молекулярная масса каучука и характер его физико-химических и физико-механических свойств, в частности его эластичность, коллоидный характер его растворов, а так же ряд других свойств, все это указывает на большой размер молекул каучука и сложность его строения.

С учетом различных экспериментальных данных строение НК может быть представлено следующим образом:



Данные рентгеновского анализа показывают, что метиленовые группы НК находятся по одну сторону от двойной связи, т.е. по своей структуре НК является цис-1,4-полиизопреном. При этом содержание цис-1,4 звеньев составляет 98-100%. Непределенность каучука 95-98% от теоретической.

Непределенность характеризует достаточно высокую реакционную способность НК. НК вступает в реакцию с кислородом и озоном воздуха, с водородом, хлористым водородом, а при температуре вулканизации с серой и другими вулканизирующими агентами.

Макромолекулы НК содержат небольшое количество кислородсодержащих групп (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные), образующихся в результате окисления каучука кислородом воздуха. В местах нахождения этих групп между полимерными цепями возникает межмолекулярное взаимодействие полимерного характера, что приводит к увеличению вязкости каучука (по Муни) и когезионной прочности, а также не растворимой гель-фракции. Введение монофункциональных аминов (например, гидроксиламина) на стадии латекса позволяет исключить процесс структурирования и образования дополнительного количества микрогеля и таким образом увеличить стабильность каучука при хранении.

В любом образце НК содержатся молекулы различного размера, т.е. отличающиеся по значению и форме изопрена $(C_5H_8)_n$. по этой причине для характеристики каучука пользуются средней молекулярной массой, которая составляет для НК $1,3 \cdot 10^6$.

Молекулярная масса каучуков является важной характеристикой высокомолекулярных соединений. От молекулярной массы зависят механические свойства полимера - прочность, эластичность, растворимость, а так же технологические свойства. С увеличением молекулярной массы повышается прочность и эластичность каучуков, ухудшаются растворимость и технологические свойства.

Некаучуковые компоненты в техническом НК, оказывают существенное влияние на его свойства. Например, смолы, в состав которых входит олеиновая, стеариновая, линоленовая кислоты и другие вещества, переходящие в ацетоновый экстракт, играют роль активаторов вулканизации НК, являются пластификаторами. В ацетоновом экстракте содержатся каротин, и некоторые вещества основного характера, которые защищают каучук от светового старения.

Азотсодержащие вещества – это в основном продукты их разложения (аминокислоты). Белки ускоряют вулканизацию каучука, защищают его от старения, повышают набухание резин в воде, резко снижая при этом диэлектрические свойства.

В состав золы, который зависит от способа выделения каучука, входят соединения натрия, калия, кальция, магния, фосфора, а так же следы металлов переменной валентности – железа, меди, марганца, являющихся сильными катализаторами процесса окисления каучука.

Свежеприготовленный НК представляет собой аморфный эластичный полимер, но в процессе длительного хранения (более года) при температуре 10 С и ниже НК кристаллизуется.

Наиболее быстро (в течение нескольких часов) процесс кристаллизации идет при температуре $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Плавление кристаллической фазы в НК происходит при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше. При комнатной температуре НК так же кристаллизуется, но при растяжении образцов более чем на 70%, а его вулканизатов более чем на 200%.

Способность к кристаллизации является свойством не только НК, но также и ряда синтетических каучуков, имеющих регулярное строение.

Плотность НК составляет 910-930 кг/м³

T_{ст} минус 70 минус 72°С.

НК является хорошим диэлектриком, характеризуется низкой теплопроводностью, и газопроницаемостью.

Каучук растворим в алифатических и ароматических углеводородах, хлороформе, четыреххлористом углероде, сероуглероде.

Технологические свойства.

Под **технологическими свойствами** понимают комплекс свойств каучуков и резиновых смесей, определяющих их перерабатываемость на технологическом оборудовании, а так же характеризующих свойства смесей при их хранении и при сборке изделий. К технологическим свойствам относятся пластозластические свойства, которые оцениваются пластичностью, жесткостью резиновых смесей и каучуков, их эластичным восстановлением, а так же вязкостью по Муни.

Эластичное восстановление резиновых смесей после прохождения ими ограничивающих отверстий при шприцевании называется **усадкой**. Пластозластические свойства резиновых смесей зависят от строения каучуков и состава резиновых смесей, они характеризуют поведение смесей при их формовании и влияют на производительность процесса и качество резиновых изделий.

К другим технологическим свойствам относятся:

1. Состояние поверхности каучука или резиновой смеси после обработки на определенном виде оборудования;
2. Характер взаимодействия каучука или смеси с рабочими поверхностями перерабатывающего оборудования;
3. Вальцуемость, шприцуемость, каландруемость;
4. Литьевые свойства резиновых смесей;
5. Стойкость к подвулканизации;
6. Каркасность смесей (т.е. способность смесей к сохранению преданной им формы, например, после вальцевания и шприцевания);
7. Клейкость смесей – это способность резиновых смесей соединяться между собой с образованием прочной аутогезионной связи, препятствующей их разделению;
8. Вулканизационные свойства резиновых смесей, которые характеризуют их поведение в процессе вулканизации.

Подготовка НК к процессу изготовления резиновых смесей

НК из-за высокой температуры кристаллизации при нормальной температуре находится в замороженном состоянии, а поэтому перед смешиванием с ингредиентами его подвергают декристаллизации

(«распарке»), а затем пластикация для снижения жесткости НК, обусловленной его высокой молекулярной массой. Проведение этих процессов для НК перед изготовлением резиновых смесей является совершенно необходимым во избежание поломки смесительного оборудования и обеспечение требуемой технологичности смесей.

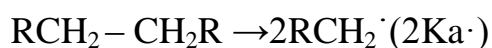
Декристаллизация и пластикация НК, а так же растаривание и резка каучука характеризуют подготовку НК к процессу смешения. Декристаллизация НК обычно осуществляется в распарочных камерах периодического или непрерывного действия в среде горячего воздуха по определенным режимам. Обычно температура распарки 60-90 °С в течение 12-70 часов. Конкретный режим декристаллизации зависит от степени кристалличности НК, размеров его кусков, времени года, способа распарки. Возможна также декристаллизация НК токами высокой частоты, однако этот способ практически не используется из-за сложности устройства установки, нежелательного воздействия высокочастотного излучения на обслуживающий персонал и по другим причинам.

Высокая молекулярная масса НК затрудняет и даже препятствует проведению процессов смешения и других технологических операций из-за высоких эластических свойств НК и резиновых смесей на его основе.

Эластичные свойства каучука являются цепными в резиновых изделиях, но при изготовлении резиновых смесей и проведении других технологических процессов они оказывают отрицательное влияние, так как механические усилия затрачиваются непроизводительно на обратимые, т.е. на эластические деформации. По этой причине после декристаллизации НК подвергают пластикации, сущность которой заключается в уменьшении молекулярной массы каучука из-за разрыва его макромолекул с образованием макрорадикалов каучука (Ka^\bullet). Технологический процесс и само явление, при котором повышается пластичность каучука, снижается его вязкость и эластическое восстановление называется **пластикацией**. Пластикация, оказывая положительное влияние на технологические свойства НК и смеси на его основе, в то же время ухудшает такие физико-механические свойства резин как условная прочность при растяжении, сопротивление раздиру и износостойкость.

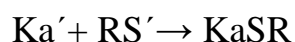
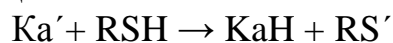
НК может подвергаться предварительной механической пластикации на вальцах (при 40-70°С) или термоокислительной деструкции в резиносмесителях или специальных червячных пластикаторах (при 100-105 °С).

На вальцах в основном происходит механическая пластикация, связанная с механическим разрывом макромолекул НК по связи $-\text{C}-\text{C}-$ между метиленовыми группами. Разрыв цепей происходит в момент, когда концентрация механических напряжений превосходит прочность связей между метиленовыми группами макромолекул каучука. Этот процесс идет по схеме:



Наиболее эффективно механическая пластикация идет при 40-70°C. С повышением температуры возрастает роль термоокислительных процессов, а роль механической деструкции снижается. Пластикация НК в РСВД и червячных пластикаторах – более производительные и безопасные способы. Чаще всего используется РСВД (быстроходные). Процесс осуществляется при 130-160°C в основном за счет термоокислительных процессов, приводящих к присоединению кислорода воздуха по двойным связям молекул каучука с последующим образованием макрорадикалов. Образующиеся при пластикации радикалы могут стабилизироваться, рекомбинировать друг с другом, а также взаимодействовать с соседними молекулами с образованием разветвленных цепей. Последние две реакции снижают эффективность пластикации. В современной технологии для повышения эффективности пластикации в НК вводят ускорители пластикации, которые играют роль акцепторов свободных радикалов. Введение ускорителей пластикации, к числу которых относятся ароматические меркаптаны (RSH), их соли, дисульфиды и другие в количестве 0,1-0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука позволяет уменьшить время пластикации в 1,5-2 раза.

Стабилизация макрорадикалов НК в присутствии ускорителя пластикации осуществляется по схеме:



Наибольшую активность ускорители пластикации проявляют при температуре выше 80°C.

Из НК изготавливают пластикаты П-1 (однократный пластикат), П-2 (двукратный пластикат), П-3 (трехкратный пластикат), П-4 (четырекратный пластикат), характеризующиеся соответственно следующей пластичностью: 0,2-0,3; 0,31-0,4; 0,41-0,5; 0,51-0,55.

Установлено, что пластикация НК наиболее эффективно осуществляется в первые 8-12 минут процесса (или 4-6 минут в присутствии ускорителей пластикации). В связи с этим пластикат П-2 получают повторной пластикацией охлажденного до 30-40°C пластиката П-1 и т.д.

После изготовления соответствующего пластиката НК осуществляется процесс изготовления резиновых смесей по строго определенным рецептам с использованием оборудования и режимов, указанных в технологических регламентах. НК без затруднений совмещается с другими каучуками и ингредиентами, а полученные резиновые смеси характеризуются хорошими технологическими свойствами: хорошей каландруемостью и шприцуемостью, имеют малую усадку, хорошую каркасность, что определяется высокой когезионной прочностью НК, а также высокой клейкостью. По клейкости НК превосходит все синтетические каучуки.

Резиновые смеси на основе НК имеют высокую склонность к подвулканизации из-за высокого содержания в его макромолекулах двойных связей. Этот технологический недостаток корректируется введением в рецептуру замедлителей подвулканизации, к числу которых относят

органические кислоты (на пример бензойная и салициловая), ангидридов кислот (фталевый ангидрид) и N-циклогексилтиофталимид (Сантогард РVI).

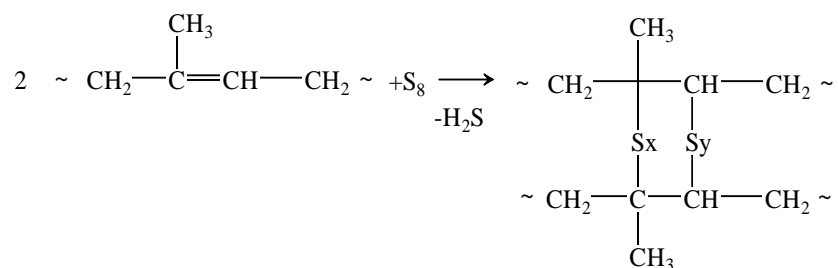
В резиновых смесях, содержащих активный техуглерод, кислоты и фталевый ангидрид малоэффективны.

Вулканизация НК

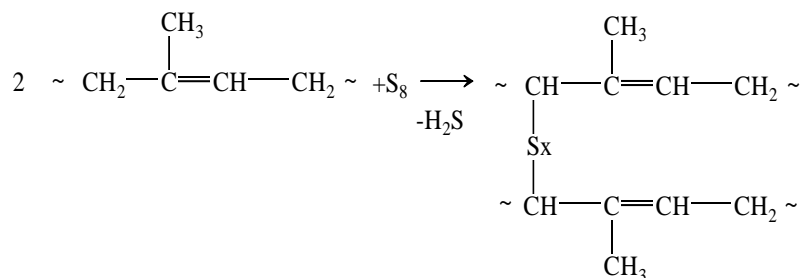
Вулканизация НК осуществляется главным образом серными вулканизирующими системами, содержащими серу в качестве вулканизирующего агента, ускорители серной вулканизации и активаторы вулканизации. В зависимости от требований, предъявляемых к резиновым изделиям, возможно использование и других вулканизирующих агентов: органические перекиси, алкилфенолформальдегидные смолы и др. в современных рецептурах для повышения температуры вулканизации используют полуэффективные и эффективные вулканизирующие системы. Вулканизирующим агентом данных систем является дитиодиморфолин (ДТДМ).

В упрощенном виде реакция вулканизации серой протекает следующим образом:

1)



2)



Содержание серы в серных вулканизирующих системах 1-3 мас. ч. В качестве ускорителей в основном используются ускорители класса тиозолов, сульфенамидов и тиурамсульфидов в количестве 0,7-1,5 мас. ч. В качестве активаторов вулканизации для всех каучуков, в т. ч. и для НК, используются

цинковые белила ZnO в количестве 5 мас. ч. (в ряде случаев до 3 мас. ч.) и жирные кислоты, чаще всего стеариновая кислота ($C_{17}H_{35}COOH$), дозировка которой для НК составляет 0,5-1 масс. ч.

Качество каучука оценивают по свойствам вулканизатов стандартной резиновой смеси с меркаптобензтиозолом.

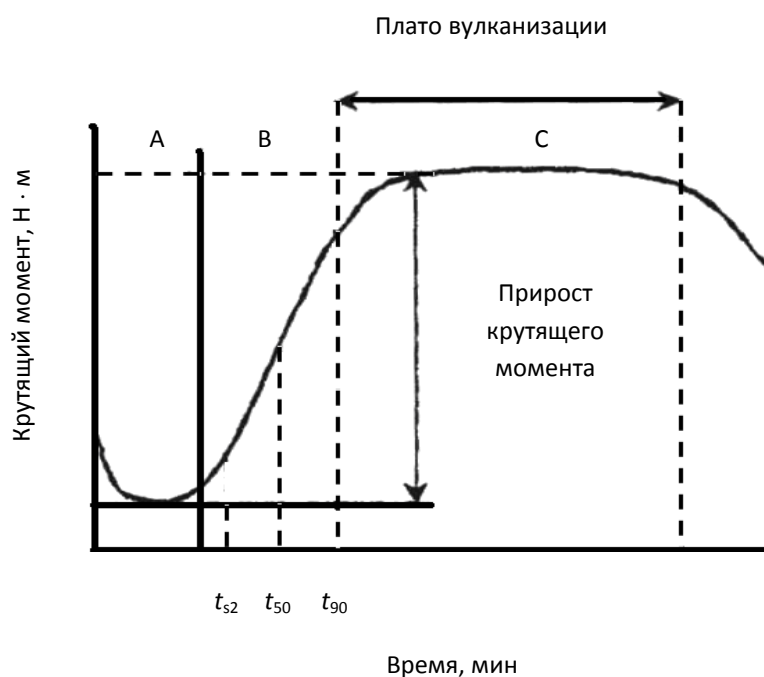
Рецепт стандартной резиновой смеси

<i>Ингредиент</i>	<i>мас. ч.</i>
НК	100,0
Сера	3,0
Меркаптобензтиозол	0,7
Оксид цинка	5,0
Стеарин технический	0,5

Резина, изготовленная по этому рецепту, является оптимальной по комплексу физико-механических показателей, но чувствительна к изменению состава каучука. Вулканизацию смеси проводят при $143^{\circ}C$. Пределы оптимума вулканизации 20-30 мин.

Кинетика вулканизации НК

$T=143^{\circ}C$



Температура вулканизации при использовании серных вулканизирующих систем не должна быть выше $150^{\circ}C$. Использование для НК, также как и для синтетических изопреновых каучуков более высоких температур приводит к ярко выраженной реверсии вулканизации, под которой понимают уменьшение прочности резины после достижения его при определенной температуре и времени вулканизации максимального значения.

Реверсия вулканизации объясняется распадом и перегруппировкой поперечных связей, образующихся при вулканизации, а также деструкцией молекулярных цепей каучука. Для осуществления вулканизации НК при более высоких температурах (сокращается время вулканизации и

повышается производительность вулканизирующего оборудования), применяют полуэффективные и эффективные вулканизационные системы, обеспечивающие более высокую стойкость резин из НК (СКИ) к реверсии, т.к. при этом образуются более прочные поперечные связи, чем при использовании серных вулканизирующих систем.

Свойства и области применения вулканизатов

Склонность НК к кристаллизации при температурах, близких к нормальной, обуславливают высокую прочность при растяжении как ненаполненных резин из НК, так и резин на его основе, содержащих неактивные наполнители. При введении активных наполнителей значительно повышаются напряжения при удлинении, твердость и сопротивление истиранию резины. Резины характеризуются высокой эластичностью, морозостойкостью, высокими динамическими свойствами, износостойкостью, но обладают малой стойкостью к воздействию агрессивных сред, сильно набухают в углеводородах и вследствие высокой неопределенности быстро подвергаются старению.

Сочетание хороших технологических свойств резиновых смесей с комплексом ценных технических свойств вулканизатов обусловило широкое применение НК как самостоятельно, так и в комбинации с другими каучуками для производства шин и разнообразных резиновых технических изделий (амортизаторов, прокладок, уплотнителей и других деталей). На основе НК изготавливают клеи, эбониты, губчатые изделия. Важные области применения НК – резиновые изделия санитарного, медицинского, пищевого, бытового и спортивного назначения.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ. Их получение, состав и химическое строение. Физико-химические и технологические свойства. Вулканизация. Свойства вулканизатов и их применение. Стереорегулярные синтетические каучуки цис-1,4-изопреновые (СКИ-3, СКИ-3-01, СКИ-3А, СКИ-5).

Стереорегулярные цис-1,4-изопреновые каучуки (СКИ).

Эти каучуки получают стереоспецифической полимеризацией изопрена в среде инертного растворителя с использованием литиевых, литийорганических катализаторов и катализаторов Циглера-Натта. Применение литиевых катализаторов дает возможность получать каучуки типа СКИЛ со средним содержанием цис-1,4-звеньев, использование комплексных катализаторов на основе производных титана и алюминия – каучуки типа СКИ-3 с высоким содержанием цис-1,4-звеньев, а наиболее совершенная структура СКИ-5 получается при использовании лактоноидных катализаторов. Температура полимеризации 0-10°C.

Для защиты каучуков от старения при хранении и переработке их заправляют противостарителями (стабилизаторами): неокрашивающими (например, 2,6-дитретбутил-4-метил-фенол) или окрашивающими (фенил-β-нафтиламин или дифенил п-фенилендиамин). Марка каучука, заправленного неокрашивающим противостарителем, СКИ-3С. СКИ выпускаются в форме брикетов массой ≈ 30 кг, упакованных в полиэтиленовую пленку, а затем в четырехслойные бумажные мешки. Упаковочная пленка не снимается с каучука, а перерабатывается вместе с ним, так как при температуре смешения в резиносмесителе пленка размягчается и хорошо смешивается с СКИ.

Таблица 1 – Структура и химический состав изопреновых каучуков

Показатель	СКИЛ	СКИ-3	СКИ-5
Содержание звеньев, %			
цис-1,4	65–94	92–98	97–99
транс-1,4	0–25	0–4	–
1,2	0–3	0–2	–
3,4	5–7	1–3	1–2,5
Непредельность, %	95–98	94–98	больше 96
Средневязкостная масса, тыс.	800–3000	350–1300	200–1000
Содержание, %			
золы, не более	0,1	0,6	0,5
летучих веществ, не более	0,5	0,6	–
железа, не более	0,002	0,005	0,004
меди, не более	0,0003	0,0001	–
титана, не более	–	0,017	–
стабилизатора, не менее	0,15	0,15	0,15

Оформление технологического процесса получения изопреновых каучуков с использованием различных каталитических систем не имеет принципиальных отличий.

Процесс полимеризации проводится в среде инертного растворителя – изопентана, который обеспечивает отвод реакционного тепла и выделение полученного каучука и состоит из следующих стадий:

- приготовление каталитического комплекса в виде суспензии тетрахлорида титана и триизобутилалюминия в толуоле в атмосфере азота;
- полимеризация изопрена в растворе изопентана при температуре 20 – 40°С в атмосфере азота в течение 2–6 часов;
- дезактивация катализатора путем разрушения каталитического комплекса действием метанола (стоппер) и стабилизация полимеризата. В качестве стабилизатора используется раствор в метаноле фенил-р-нафтиламина (неозон);
- промывка полимеризата водой для удаления метанола и разрушенного каталитического комплекса;
- выделение каучука из полимеризата и удаление остатка мономера горячей водой (водная дегазация);

– обезвоживание и сушка пульпы каучука, упаковка каучука.

Строение и свойства цис-1,4-полиизопрена и скорость полимеризации зависят от состава катализатора и содержащихся в нем примесей, наличия примесей в изопрене-ректификате и в растворителе, а также от температуры полимеризации и условий выделения каучука из полимеризата.

Приготовление каталитического комплекса является одной из важнейших стадий процесса, в значительной степени определяющей скорость полимеризации и структуру получаемого каучука. Образование комплекса протекает с высокой скоростью, связано с выделением большого количества теплоты и сопровождается рядом побочных процессов.

Под влиянием каталитического комплекса в присутствии регулятора молекулярной массы происходит полимеризация изопрена. При значительном увеличении концентрации катализатора и относительно высоком использовании мономеров эффективность катализатора снижается, так как при этом повышается роль процесса его дезактивации, а при существенном увеличении вязкости среды – и роль диффузии мономеров. Уменьшение вязкости сополимеров связано главным образом с передачей цепи через металлорганическое соединение. С увеличением температуры сополимеризации константа реакции роста увеличивается. В то же время возрастает скорость дезактивации катализатора. Поэтому изменение температуры неодинаковым образом сказывается при полимеризации на разных каталитических системах. С повышением температуры сополимеризации выход сополимера и вязкость его уменьшается; состав не изменяется.

Температура и концентрация мономера в растворе влияют также на молекулярную массу получаемого полимера: с понижением температуры реакции и повышением концентрации мономера молекулярная масса каучука повышается.

Дезактивация катализатора имеет целью обрыв реакции полимеризации и превращение компонентов катализатора в соединения, не вызывающие при дальнейшей обработке полимеризата структурирования или деструкции полимера. Для дезактивации катализатора применяются соединения, реагирующие с компонентами катализатора с образованием водорастворимых комплексов. К таким соединениям, в частности, относятся алифатические спирты, кислоты, амины и др.

Смешение полимеризата с дезактиватором (стоппером) осуществляется в интенсивном смесителе. Для обеспечения полной конверсии активных компонентов катализатора стоппер подается в значительном избытке по сравнению со стехиометрическим количеством.

Частично отмытый от продуктов дезактивации полимеризат направляется в интенсивный смеситель, куда подается умягченная вода. Смесь расслаивается в отстойнике. Отмытый полимеризат подается на

смешение со стабилизатором, который подается в виде углеводородного раствора или водной суспензии, и направляется на дегазацию.

На стадии дегазации из раствора полимера происходит удаление растворителя и остаточного мономера. В системе водной дегазации для предотвращения слипания крошки каучука применяется стеарат кальция. Из дегазатора паровая фаза направляется на конденсацию, а водная пульпа каучука откачивается в отделение выделения, сушки и упаковки каучука. Углеводородная часть конденсата поступает на регенерацию растворителя и изопрена, а водная часть на очистку от органических примесей.

Одной из нежелательных побочных реакций при полимеризации изопрена на комплексных катализаторах Циглера-Натта является образование высококипящих олигомеров, которые практически невозможно полностью удалить из полимеризата принятыми в настоящее время методами дегазации. Оставаясь в каучуках, олигомеры придают им неприятный запах и ухудшают физико-механические свойства вулканизатов. Выход олигомеров возрастает с повышением температуры полимеризации.

Производство каучука СКИ-5 в отличие от процесса получения каучука СКИ-3 характеризуется экологической чистотой. Катализатор при этом представляет собой комплекс, который готовится на основе хлорида неодима и триизобутилалюминия.

Особенность производства неодимого цис-1,4-полиизопрена состоит в полном отсутствии продуктов олигомеризации изопрена и органических реагентов, вводимых с титановым каталитическим комплексом, а также в меньшем количестве сточных вод.

В настоящее время широко используется способ получения цис-1,4-изопренового каучука, при осуществлении которого по окончании процесса полимеризации в полимеризат или на других последующих стадиях в каучук вводят О,О-бис-эфир-п-хинондиоксима и 2,4,6-три-третбутилфенола. В результате продукты полимеризации обладают пониженной пластичностью и хладотекучестью, высокими физико-механическими показателями. Этот способ получения высокостереорегулярных цис-1,4-изопренового каучука обладает существенным преимуществом перед другими известными способами в плане управления пластичностью и хладотекучестью эластомеров на различных стадиях технологического процесса, что позволяет легко исправлять эти показатели в случае получения некондиционной продукции на стадии полимеризации.

Для получения цис-1,4-изопреновых каучуков с узким молекулярно-массовым распределением и высокими физико-механическими показателями вулканизатов используют способ получения диенового каучука полимеризацией диена в среде ароматического растворителя в батарее последовательно соединенных более чем трех реакторов с использованием в качестве катализатора Циглера-Натта соединений на основе редкоземельных

элементов из ряда лантаноидов с последующим стопперированием, отмывкой, дегазацией и обезвоживанием полимера, отличающийся тем, что всю шихту - раствор изопрена в ароматическом растворителе подают дробно в первые два по ходу реактора с подачей в первый реактор 10–90 мас.% шихты или в первые три реактора с подачей ее в каждый из трех реакторов 10 – 80 % шихты от ее количества, при этом катализатор подают в первый по ходу реактор или в первый и второй реакторы с подачей его в первый реактор в количестве 10–90% от общего количества лантаноида.

Строение и физико-химическая характеристика СКИ.

Синтетические изопреновые каучуки отличаются от НК менее регулярной структурой полимера, меньшим содержанием некаучуковых компонентов, а так же отсутствием функциональных групп в молекулярных цепях полимера. Синтетические изопреновые каучуки литиевой полимеризации имеют узкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n=1,2$). Каучук СКИ-3 содержит до 30% гель-фракции и характеризуется широким ММР. Каучук СКИ-5 так же характеризуется широким ММР и не содержит гель-фракции.

Физические свойства СКИ подобны свойствам НК. Изопреновые каучуки кристаллизуются при -25°C , но по сравнению с НК характеризуются меньшей скоростью кристаллизации и меньшей степенью кристаллизации (максимальное содержание кристаллической фазы в СКИЛ – 25%, СКИ-3 – 30%, в НК 30-35%). Это объясняется главным образом меньшей регулярностью молекулярных цепей.

Резины на основе СКИ-3 меньше кристаллизуются при растяжении.

Основная физико-химическая характеристика СКИ-3:

$T_{\text{стеклования}}$	$-70\div-72^{\circ}\text{C}$
плотность	$910-930\text{кг/м}^3$

Технологические свойств

Каучуки *СКИ-3* выпускают с заданной вязкостью по Муни (при 100°C): I группа - вязкость 71-85 ед; II группа 65-74 ед.; III группа - 55-64 усл.ед. Пластичность колеблется в пределах, соответственно, от 0,1 до 0,5. Регулирование молекулярной массы полиизопренов при синтезе позволяет избежать их пластикацию, а меньшая, чем у НК, стереорегулярность цепей СКИ-3 позволяет обходиться, в основном, без их декристаллизации. Вследствие большой склонности СКИ к деструкции, при переработке необходимо строго соблюдать температурные режимы смешения, разогрева и формования.

СКИ-3, так же как и НК, хорошо совмещаются с диеновыми каучуками и хорошо совмещаются со всеми ингредиентами. Для СКИ-3 применяют главным образом те же ингредиенты, что и в рецептуре для НК. Однако

имеются и некоторые отличия. Смеси из СКИ-3 хорошо перерабатываются на всех видах оборудования резиновой промышленности, характеризуются хорошей вальцуемостью, шприцуемостью, каландруемостью, имеют гладкую поверхность, обладают высокой клейкостью, однако она меньше, чем у смесей на основе НК.

Основными недостатком СКИ, связанным с особенностями молекулярной структуры, ММР и отсутствием функциональных групп является **пониженная когезионная прочность** резиновых смесей на их основе. Так, условная прочность при растяжении резиновой смеси на основе НК составляет 1,5-2,0 МПа, а на основе СКИ-3 только 0,2-0,4 МПа, для смесей на основе СКИЛ эта величина еще меньше. Поэтому при сборке неформовых, клеевых и других изделий (например, на основе СКИ-3) возникают затруднения, связанные с повышенной липкостью смесей и полуфабрикатов, недостаточной каркасностью, текучестью при транспортировке и хранении. Каучуки, полученные с применением литиевых катализаторов, вследствие их повышенного эластического восстановления и низкой когезионной прочности перерабатываются с большим трудом.

Для повышения когезионной прочности СКИ-3, в него вводятся модификаторы в процессе изготовления резиновых смесей. В частности, в СКИ-3 могут вводиться полиэтилен низкого давления (ПЭНД), а так же такие структурирующие добавки, как нитрозопроизводные ароматических аминов, например, п-нитрозодифениламин (ПНДА), малеиновый ангидрид и др. Введение модифицирующих добавок на первой стадии изготовления резиновых смесей позволяет не только повысить когезионную прочность смесей, но и в некоторой степени повысить ряд физико-механических показателей резин.

В настоящее время в промышленности выпускается модифицированный каучук СКИ-3-01. СКИ-3-01 – это когезионнопрочный цис-1,4-полиизопрен, в который при синтезе добавляют 0,2-0,3 % N-нитрозодифениламина, что приводит к созданию мобильной сетчатой структуры каучука и повышает когезионную прочность его до 1,2-1,5 МПа.

В настоящее время выпускается новая модификация каучука СКИ-3-01 – СКИ-3-01КГШ, в который вместе с п-нитрозодифениламином вводится специальная добавка в количестве 0,5% мас., от массы каучука. Это приводит к тому, что пластичность и вязкость по Муни данного каучука не изменяются во времени, а вулканизаты на его основе имеют в сравнении с СКИ-3-01 более высокую прочность, сопротивление раздиру и разрастанию трещин, что обеспечивает повышенную работоспособность крупногабаритных шин (отсюда и название марки СКИ-3-01 КГШ).

СКИ-3-01 может широко использоваться при изготовлении обкладочных резин в шинной промышленности из-за повышенной когезионной прочности его смесей, более высоким адгезионным и упруго-гистерезисным свойствам резин на его основе в сравнении с резинами из СКИ-3. В то же время уровень адгезии к металлокорду не полностью

удовлетворяет при создании цельнометаллокордной шины, а модуль упругости и сопротивление раздиру существенно уступает резинам из НК.

С целью ликвидации недостатков каучука СКИ-3-01 при получении изопренового каучука вводят еще хлорид цинка (каучук СКИ-3-05). Хлорид цинка, будучи кислотой Льюиса, способен вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с аминогруппами модифицированного каучука. При этом происходит возрастание когезионной прочности резиновых смесей из СКИ-3-05.

Модификация СКИ-3 позволяет приблизить когезионную прочность резиновых смесей на его основе к уровня прочности резиновых смесей на основе НК, и получить вулканизаты с улучшенными упруго-гистерезисными свойствами и усталостной выносливостью.

Следует отметить, что введение модификаторов в процессе изготовления резиновых смесей на основе СКИ-3, эффективно лишь при термообработке резиновых смесей (130-160 °С), содержащих активный технический углерод, что соответствует первой стадии изготовления смесей при двухстадийном смешении, причем введение модификаторов нужно проводить после введения технического углерода.

Предполагают, что увеличение когезионной прочности смеси и свойств вулканизатов при использовании высокотемпературной переработки в присутствии модификатора (например, ПНДФА) происходит, главным образом, в результате возникновения прочных связей между СКИ и техническим углеродом.

Резиновые смеси из СКИ-3, так же как и смеси из НК, склонны к подвулканизации, поэтому необходимо при переработке строгое соблюдение заданной температуры процесса и введение в рецептуру замедлителей преждевременной вулканизации, например, фталевого ангидрида и N-циклогексилтиофталимида (Сантогард PVJ). Замедлители подвулканизации иногда называются **антискорчингами**.

При составлении рецептуры резиновых смесей на основе СКИ-3 используют пластификаторы, наполнители и противостарители тех же типов, что и в рецептуре смесей на основе НК.

Выпускаются также каучуки марок:

СКИ-3Д – диэлектрический;

СКИ-3П - пищевой, повышенной чистоты;

СКИ-3С с нетемнеющим противостарителем (ионол, агидол) ;

СКИ-3В и СКИ-3ВМ - с белковыми добавками и повышенной когезионной прочностью;

СКИ-3Ш, СКИ-5Ш для шинной промышленности;

СКИ-3К - модифицирован карбоксильными группами;

СКИ-3М - модифицирован гидроксильными группами;

СКИ-3М-5С-60 - сажемаслонеполненный каучук (в нем содержится 5 мас.ч. масла и 60 мас.ч. технического углерода), его вулканизаты в отличие от вулканизатов на основе СКИ-3 обладают большими прочностью при

растяжении, сопротивлением истиранию и образованию трещин, что объясняется меньшей деструкцией данного каучука при переработке. При применении такого типа каучука в шинной промышленности позволяет значительно повысить износостойкость протекторных резин

СКИЛ, получаемый на литиевом (анионном) инициаторе полимеризации имеет ряд полезных свойств, но уступает по свойствам высокорегулярному СКИ-3, поэтому выпускается ограниченно.

Однако основными полимерами этой группы остаются каучуки СКИ-3, СКИ-3-01, СКИ-3С.

Вулканизация

Вследствие высокой неопределенности вулканизацию СКИ-3 можно осуществить с применением вулканизирующих систем, содержащих серу и органические ускорители вулканизации, а так же бессерными системами: тиурамом, органическими пероксидами, фенолформальдегидными смолами, производными малеимида и др. веществами. В промышленности применяют серные вулканизирующие системы, а так же эффективные и полупрозрачные вулканизирующие системы.

Вулканизация СКИ протекает практически так же, как и НК. Однако в процессе серной вулканизации синтетических цис-1,4-полиизопренов проявляется более высокая склонность к реверсии, чем при вулканизации НК. Это обстоятельство связывают с каталитическим воздействием примесей при получении СКИ. Для уменьшения реверсии при вулканизации СКИ используют комбинации сульфенамидных ускорителей с альтаксом, тиурамом, и др. системы дающие возможность получить в процессе вулканизации менее сульфидные и тем самым более прочные связи между макромолекулами каучука. В рецептуру резиновой смеси рекомендуется включать 1,5-2,5 мас.ч. серы и 0,7-1,2 мас.ч. ускорителей вулканизации. Применение в рецептуре из СКИ систем ускорителей – одна из особенностей их построения. Температура вулканизации СКИ аналогична температуре вулканизации НК (не более 150 °С) при использовании серных вулканизирующих систем.

Качество изопреновых каучуков оценивают по свойствам вулканизатов стандартной резиновой смеси, с малым содержанием серы

Каучук	100 мас.ч
Сера	1,0 мас.ч
Дибензтиазолилдисульфид	0,6 мас.ч
Дифенилгуанидин	3,0 мас.ч
Оксид цинка	5,0 мас.ч
Стеариновая кислота	2,0 мас.ч

Обычно температура вулканизации серных смесей на основе СКИ-3 равна 133-151 °С. Для них характерно наличие оптимума вулканизации по

сопротивлению разрыву и не большое плато вулканизации (более узкое, чем для смесей на основе НК).

Свойства вулканизатов

Свойства вулканизатов на основе СКИ близки к свойствам вулканизатов аналогичных рецептур на основе НК. Прочность вулканизатов из СКИ и НК при комнатной температуре практически одинакова. Однако при повышенных температурах вулканизаты СКИ имеют более низкую прочность в сравнении с вулканизатами на основе НК. Аналогичная закономерность проявляется так же по отношению к таким показателям как напряжение при определенных удлинениях и сопротивление раздиру.

Это различие по температуростойкости уменьшается с увеличением содержания цис-1,4-структуры в СКИ. Как наполненные, так и неполненные техническим углеродом вулканизаты из СКИ обладают высокой эластичностью, сравнимой с эластичностью резин из НК.

Теплообразование в резинах из СКИ-3 при действии многократных деформаций несколько выше, чем в резинах из НК, что так же связано с некоторым расхождением в их структуре и более высоким содержанием в СКИ-3 низкомолекулярных фракций. Износостойкость резин из СКИ-3, из-за его меньшей стойкости к термоокислительному воздействию, несколько ниже, чем у резин на основе НК.

В целом по комплексу всех свойств СКИ-3 близок к НК.

Синтетические стереорегулярные цис-1,4-изопреновые каучуки являются каучуками общего назначения для изготовления широкого ассортимента резиновых изделий – шин, транспортерных лент, амортизаторов, губчатых изделий, обуви, изделий медицинского и бытового назначения и др.

Благодаря отсутствию азотсодержащих веществ и малой зольности СКИ характеризуются хорошей водостойкостью и высокими диэлектрическими показателями.

В рецептуре резиновых изделий СКИ-3 применяется не только в индивидуальном виде, но и в сочетании с другими каучуками, что позволяет модифицировать в зависимости от природы каучука отдельные свойства СКИ-3.

Перспективными марками для резиновой промышленности являются СКИ-3А, СКИ-3Ш, характеризующиеся улучшенными свойствами по сравнению с СКИ-3 за счет снижения в них гель-фракций (5% для СКИ-3А, 7% для СКИ-3Ш). Выпуск этих каучуков создает дополнительную возможность для снижения потребления НК.

ТРАНС 1,4 - ПОЛИИЗОПРЕНЫ

Гуттаперча

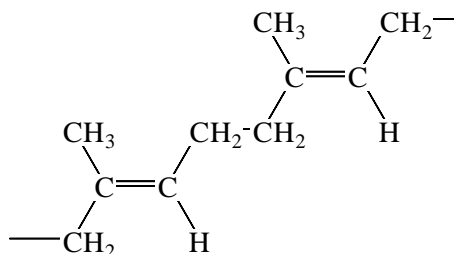
Родственная НК гуттаперча – твердый, кожеподобный продукт коагуляции млечного сока некоторых гуттоносных деревьев. В ее состав входят углеводород (гутта) и различные смолы.

Гуттаперча получается из латекса тропических деревьев и некоторых кустарников - эвкомия и бересклет бородавчатый. Природная гуттаперча содержит от 50 до 92 % транс-1,4-полиизопрена, остальное - смолы. Ценность гуттаперчи определяется содержанием в ней чистого транс-1,4-ПИ или гутты.

Каучук извлекают подсочкой (как и НК) коры деревьев или экстракцией из листьев и коры ветвей органическими растворителями, сушат и прессуют в брикеты.

Товарная гуттаперча также закристаллизована, содержит небольшое количество смол, придающих ей гибкость, кожеподобный вид при 20°C и перерабатываемость при нагреве выше 70 °С. При охлаждении гуттаперча кристаллизуется, а при температурах от -23 до -53 С она становится хрупкой.

Углеводород гуттаперча – 1,4-транс-полиизопрен:



Содержание транс - звеньев – 38-100%. Молекулярная масса 36-50 тыс. Полимер имеет высокую степень кристаллизации (36%) и кристаллизуется с большой скоростью. Полупериод кристаллизации при 45% составляет 96 мин.

Гуттаперча очень термопластична: при температуре 20 °С это прочный высокоэластичный продукт, который становится хрупким при -30 °С и переходит в вязкотекучее состояние при 50-70 °С вследствие полного исчезновения кристаллической фазы. Она вулканизуется теми же вулканизирующими агентами, что и НК, при этом получают вулканизаты с высокими механическими свойствами. Обладая полной водо - и газонепроницаемостью, а так же другими ценными техническими свойствами, гуттаперча особенно отличается высокими диэлектрическими свойствами. Области применения (самостоятельно или в комбинации с НК): изоляция подводных и подземных кабелей, а так же в электро – и радиопромышленности.

Балата

Балата добывается из латекса тропического дерева подсочкой. Затем латекс упаривают на подносах, сушат и прессуют в блоки. Балата на 45-50 % состоит из гутты, остальные примеси представляют собой мягкие смолы, минеральные примеси, влагу и природные антиоксиданты. На практике балату очищают, оставляя в ней часть смол, которые облегчают ее

перерабатываемость. Техническая (очищенная) балата по свойствам схожа с гуттаперчей: при 20 °С она закристаллизована, жестка, но сохраняет гибкость, схожую с гибкостью полимеров в вынужденноэластическом состоянии. Выше 70 °С балата декристаллизуется и приобретает пластичность. При охлаждении балата вновь кристаллизуется, а в интервале от -44 до -67 °С она становится хрупкой.

Из гуттаперчи и балаты можно получить цикло-, гидрогалогенполимеры, идентичные аналогичным производным НК по получению и применению (в клеях, упаковочных пленочных материалах).

Сами по себе технические гуттаперча и балата растворимы в большинстве обычных растворителях (иногда при нагреве); окисляются кислородом воздуха, особенно на свету и при нагреве; отличаются исключительно низкими влаго-, газопроницаемостью. Совмещаются с полидиенами и их сополимерами, бутилкаучуком, полиэтиленом, поливинилхлоридом и др. полимерами. Вулканизуются так же, как и НК. Вулканизаты прочны (f_p до 25 МПа при e_p до 550 %), стойки к истиранию, действию HCl и HF.

Применяют гуттаперчу и балату для изготовления изоляции подводных и подземных кабелей, в покрытиях химически (кислото-) стойких резервуарах, в упаковочных материалах. Более высококачественную гуттаперчу можно использовать в производстве ремней и транспортерных лент, в качестве связующего для склеивания под нагревом бумаги, тканей, войлока, применяемых в звуко-, теплоизоляции, в виброгасящих материалах. Объемы потребления балаты и гуттаперчи сокращаются ввиду сложности их добычи, нахождения эквивалентным им свойствам пластмасс и синтезу транс-1,4-полиизопрена.

Гидрохлориды гуттаперчи применяют в качестве упаковочных пленок пищевых продуктов.

Синтетический транс -1,4 — полиизопрен

Синтетический транс -1,4 — полиизопрен получают на катализаторах Циглера-Натта с содержанием транс -1,4- звеньев 93-100 % и высокой степени чистоты. Получаемый без примесей полимер интенсивно кристаллизуется с температурой плавления двух кристаллических модификаций около 60 и 70°С.

Химически он подобен природной гуттаперче, но более устойчив к озону, действию кислот, щелочей, пищевых жиров и масел. Разрушаются оба аналога концентрированными азотной и серной кислотами.

Перерабатывается так же как и гуттаперча на обычном оборудовании. Вулканизуется так же, как и НК, но имеет более низкую прочность, чем гуттаперча. Наполнители мало влияют на прочность, но повышают

износостойкость, жесткость, сопротивление раздиру, температуростойкость. Применяется синтетический транс-1,4-полиизопрен для тех же целей, что и гуттаперча, балата. В США и Канаде из него изготавливают наружный слой мячей для игры в гольф.

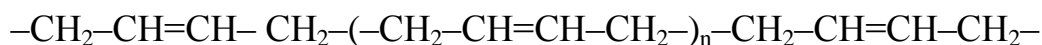
СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ЦИС-1,4-БУТАДИЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

Получение, строение типы выпускаемых каучуков

К стереорегулярным цис-1,4-бутадиеновым каучукам обычно относят полибутадиены, в макромолекулах которых содержится не менее 85% мономерных звеньев бутадиена, соединенных в положение 1,4.

В зависимости от состава каталитического комплекса СКД могут существенно различаться по структуре и свойствам. СКД (СКД-1) – полученный в присутствии «титановой» каталитической системы ($TiI_4 + AlR_3$), содержит 87-95% цис-1,4-звеньев. СКД-2 – полученный на «кобальтовой» каталитической системе ($CoCl_2 + AlR_2Cl$), содержит 93-98% цис-1,4-звеньев. В настоящее время налажен выпуск высокорегулярного СКД-2 на «неодимовом» катализаторе.

СКД имеет регулярное строение, по своей структуре – это главным образом цис-1,4-полибутадиен:



Химические свойства полибутадиенов определяются микроструктурой цепей: с увеличением доли 1,4-звеньев каучуки становятся химически более активными: благодаря наличию $C=C$ связей в цепи хорошо взаимодействуют с хлором, бромом, галогенсодержащими соединениями, кислородом, водородом и пр. ПБ окисляются медленнее полиизопренов и в отличие от них склонны к структурированию при старении, особенно при повышенных температурах. Уменьшение доли 1,4-звеньев снижает химическую активность бутадиеновых каучуков.

Физические свойства — цис-1,4-каучуки имеют самые низкие ($-105 - 110^\circ C$) температуры стеклования из всех полидиенов. Но чрезмерное количество 1,4-звеньев снижает морозостойкость полибутадиенов из-за образования кристаллической фазы. Цис-1,4-полибутадиен начинает кристаллизоваться при содержании цис-1,4-звеньев 80 % и более, а степень кристалличности его в среднем доходит до 55 %, достигая максимально 40 % у СКД-1 и 60 % у СКД-2. Степень кристалличности транс-1,4-полибутадиена составляет 70-80 %. Полибутадиены более газопроницаемы, чем полиизопрены, БСК и другие каучуки вследствие повышенной гибкости, подвижности своих цепей. Большинство полибутадиенов имеют повышенную хладотекучесть.

Полибутадиены растворимы в нефтепродуктах, неполярных растворителях, устойчивы к действию полярных растворителей, растворов кислот и щелочей.

Торговые марки бутадиеновых каучуков насчитывают более двух десятков, однако на практике в основном используется СКД-1 трех марок: I - вязкость по Муни 30-45 ед.; II - 40-50 ед.; III - 51-60 ед. с окрашивающими и неокрашивающими противостарителями. Им подобны по классификации «неодимовые» СКД с содержанием звеньев цис-1,4- не менее 95 %, четырех марок: I – вязкость 35-40 ед.; II -41-50 ед.; III – 51 - 60 ед.; IV-61-70 ед.

Синтетический цис-бутадиеновый СКД неодимовый (СКД-6) – является продуктом полимеризации бутадиена или бутадиена с изопреном в среде алифатических углеводородов в присутствии каталитической системы на основе соединений неодима. В зависимости от содержания изопреновых звеньев каучук СКД неодимовый вырабатывается трех марок: Б, БИ-15, БИ-24.

- марка Б не содержит изопреновых звеньев. Выпускается трех групп: 1 – 40-49; 2 – 50-59; 3 – 60-70 (вязкость по Муни, усл.ед.)

- марка БИ-15 с содержанием изопреновых звеньев 15% масс.

Трех групп: 1 – 40-49; 2 – 50-60; 3 – 60-70 (вязкость по Муни, усл.ед.)

- марка БИ-24 с содержанием изопреновых звеньев 24% масс

Двух групп: 1 – 40-49; 2 – 50 - 60 (вязкость по Муни, усл.ед.).

Каучук СКД неодимовый выпускается с содержанием цис-1,4-звеньев не менее 96%. Предназначен для применения в шинной промышленности и РТИ.

Каучук СКД-ЛС, является продуктом блоксополимеризации бутадиена со стиролом в растворе в присутствии литиевых катализаторов.

Каучук выпускается трех марок: -марка А;

-марка Б;

-марка В.

Каучук СКД-ЛС характеризуется пониженной хладотекучестью, узким ММР.

Предназначен для изготовления шин.

	А	Б	В
Вязкость по Муни, усл.ед.	49-55	49-55	44-48
Массовая доля 1,2-звеньев	10-15	16-25	10-25
Массовая доля связанного стирола, %	3-7	3-7	3-7

СКД-ЛС выпускают двух марок I - вязкость по Муни 44-52 ед. и II с вязкостью 48-55 ед.; заправлен НГ-2246, имеет полистирольные блоки в макромолекулах.

Большую группу полибутадиенов составляют каучуки СКД СР, имеющие 60-70% 1,2-звеньев; трех групп с вязкостью по Муни, соответственно 28-38 (1гр), 37-47 (2 гр.) и 47-57 (3 гр.); в «светлом» исполнении.

Выпускаются маслonaполненные СКД СР-М-10, СКД СР-М-15 (СМ-10 и СМ-15) с вязкостью по Муни 30-40 ед. и шинные СКД СР-Ш с вязкостью по Муни 40-50 ед., трех марок отличающихся количеством 1,2-звеньев в макромолекулах, соответственно, от 40-50 до 61-70 %.

Каучуки *СКДЛ*, имеющие 37-40 % цис-1,4-звеньев и вязкость по Муни 34 ± 3 , 45 ± 3 и 56 ± 3 ед., как и каучук СКДЛБ (две группы с вязкостью по Муни 28-38 ед. и 36-45 ед.) используются пока ограниченно.

СКД-Л250 с вязкостью 50-57 ед. производят как добавку к ударопрочным пластмассам.

СКД-ЛСМ-15 18 % 1,2-звеньев дивинила и 5% блочного полистирола.

Синтетический эмульсионный полибутадиеновый каучук ЭПБ-М15 является продуктом полимеризации бутадиена в эмульсии при температуре 4-8 °С с применением в качестве эмульгатора калиевых мыл смоляных и жирных кислот и содержащий высокоароматическое масло ПН-6К.

Каучук ЭПБ-15М предназначен для применения в шинной промышленности и РТИ: транспортерных лент, прокладок для фланцев в трубопроводах. Вязкость по Муни 38-50 усл.ед. Массовая доля масла 14-17.

Выпускаются так же маслonaполненные бутадиеновые каучуки; например СКДМ-25, где М указывает на то, что каучук наполнен маслом, а цифра на содержание масла в полимере в %. Вязкость по Муни 40-50 ед. Муни, применяют в основном в производстве транспортерных лент и РТИ. Маслonaполненные СКД (в качестве масла-пластификатора – высокоароматическое масло ПН-6) обладают улучшенными технологическими свойствами в сравнении с СКД не содержит масла. Разветвленность молекулярных цепей в СКД практически отсутствует.

Физико-химическая характеристика СКД: $T_{ст} - 105-110$ °С; плотность 900-920 кг/м³.

Бутадиеновые каучуки, содержащие выше 80 % структуры цис-1,4 способны кристаллизоваться при низких температурах. Температура максимальной скорости кристаллизации СКД 55-60 °С, при этом максимальная степень кристаллизации достигает 60%. В зависимости от регулярности структуры температура плавления кристаллической фазы колеблется от 3 до 30 °С. При обычной температуре каучук аморфен, а резины на его основе не кристаллизуются при деформации и поэтому имеют не высокую прочность при комнатной и повышенной температурах. В процессе кристаллизации резины на основе СКД затвердевают. Каучуки с высоким содержанием 1,2 структуры не кристаллизуются. Каучук хорошо растворяется в тех же растворителях, что и НК.

Технологические свойства

СКД обладает плохими технологическими свойствами из-за узкого ММР, низкой адгезии к металлу, высокого эластического восстановления (особенно при повышенных температурах).

Резиновые смеси на основе СКД трудно вальцуются, шприцуются, каландруются, имеют высокую усадку, низкую клейкость, шероховатую поверхность и низкую когезионную прочность, что обеспечивает низкую каркасность. Добавление мягчителей, например, в каучуке СКДМ-25, наполнителей, улучшает перерабатываемость СКД, но не доводят его до уровня самостоятельного использования. Смешение СКД с ингредиентами затруднено, он практически не пластицируется.

Нестереорегулярные каучуки СКД СР, СКДЛ обладают лучшими технологическими свойствами и могут применяться самостоятельно.

В зависимости от значения вязкости по Муни при 100 °С выпускаемые каучуки СКД относятся к одной из трех групп:

Группа	1	2	3
вязкость по Муни	30-50	40-50	51-60

Следует отметить, что СКД в отличие от НК и СКИ, практически не пластицируется при обработке на промышленном оборудовании при температурах 130-140 °С. При более высоких температурах эффект пластикации возрастает, одновременно наблюдается структурирование каучука.

Для характеристики способности СКД к переработке определяют его вальцуемость, т.е. величину критического зазора между валками лабораторных вальцев в миллиметрах, при котором стандартная резиновая смесь при температуре 80 °С начинает отставать от валков и самопроизвольно с них сходить. Чем больше величина критического зазора, тем лучше вальцуемость. Вальцуемость уменьшается с увеличением молекулярной массы и улучшается с расширением ММР. Для СКД 2 группы вальцуемость составляет менее 0,5 мм, а для СКД 1 группы с более широкими ММР от 0,51 до 2,0 мм.

Из-за плохих технологических свойств стереорегулярные бутадиеновые каучуки обычно применяют в смеси с НК, СКИ или бутадиенстирольными (БСК) каучуками. Максимальное количество СКД 2 группы, применяемого в смеси с другими каучуками, составляет 30-40 мас.ч., а СКД 1 группы 40-50 мас.ч.

Технический углерод марок ПМ-75 (П-324, N339), ПМ-100 (П-234, N220, N330) улучшает свойства резиновых смесей и вулканизатов с СКД: в частности, уменьшается усадка заготовок и шероховатость поверхности, кроме того, повышаются такие механические свойства вулканизатов, как сопротивление раздиру, проколам, разрастанию трещин и т.д. Дозировка технического углерода обычно 50-60 мас.ч., в некоторых рецептурах до 100 мас.ч.

Вулканизация

По скорости вулканизации бутадиеновые каучуки лишь немного уступают НК и СКИ. Они вулканизируются в присутствии серы и обычно применяемых ускорителей вулканизации. Наиболее эффективны в смесях с бутадиеновыми каучуками сульфенамидные ускорители. Скорость сшивания несколько ниже, чем полиизопренов, но максимальная температура вулканизации их резиновых смесей допустима до 160-170 °С

Дозировка серы обычно ниже 1,5-2,0 мас.ч., а дозировка ускорителей выше, чем в смесях на основе НК, что объясняется несколько меньшей скоростью вулканизации СКД в сравнении с НК. Что касается температуры вулканизации, то она выбирается с учетом природы каучука, применяемого в сочетании с СКД, а так же состава вулканизирующей системы и может составлять в производственных условиях 150-170 °С.

Так как вулканизаты бутадиеновых каучуков не способны кристаллизоваться при деформации, то без усиливающих наполнителей они имеют низкие показатели механических свойств. Поэтому в рецептурах стандартных смесей содержится в качестве усиливающего наполнителя технический углерод.

Рецептура стандартной резиновой смеси на основе бутадиеновых каучуков (мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)

СКД	100
Сера	2,0
Сульфенамид Ц	0,7
Оксид цинка	5,0
Стеариновая кислота	2,0
Рубракс	5,0
Технический углерод П-324	50,0

Свойства вулканизатов

Резины на основе стереорегулярных бутадиеновых каучуков СКД и СКДЛ отличаются рядом ценных свойств и прежде всего высокой эластичностью, морозостойкостью и износостойкостью. В зависимости от условий испытания резины на основе СКД превосходят по износостойкости резины на основе НК, СКИ-3 и БСК в 1,5-2 раза. Однако, следует учитывать, что для резин на основе СКД характерен низкий коэффициент трения. Совмещение СКД с другими каучуками приводит к получению резин с высокой динамической выносливостью и износостойкостью. Такие резины находят широкое применение в шинной промышленности, а так же для производства конвейерных лент, клиновых ремней, изоляции кабелей и ряда других изделий технического назначения. Небольшие добавки СКД

применяют в резинах на основе полярных каучуков для придания им морозостойкости. СКД, как и изопреновые каучуки, являются каучуками общего назначения. Бутадиеновые каучуки имеют не высокую стоимость.

НЕСТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ БУТАДИЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

К этому типу каучуков относится натрий бутадиеновый каучук (СКБ), полученный по способу С.В.Лебедева. СКБ является первым синтетическим каучуком, промышленное производство которого было организовано в 1932 году в СССР. Долгое время он был основным каучуком общего назначения и наряду с НК применялся для изготовления разнообразных резиновых изделий.

СКБ получают полимеризацией бутадиена в массе (в блоке) в присутствии металлического натрия. Полимеризация длится несколько часов при 50-60 °С при определенном давлении (не более 0,9 МПа), т.е. процесс получения СКБ является периодическим.

При использовании в качестве катализатора калия получают каучук **СКВ**, характеризующийся повышенной морозостойкостью, а в присутствии лития – каучук **СКБМ**, который имеет еще большую морозостойкость, чем СКВ.

Пластичность выпускаемых СКБ в пределах от 0,2 до 0,66 с интервалом 0,05 ед. Соответственно марки этих каучуков записывают следующим образом: СКБ-20, СКБ-40, СКБ-60 и т.д., т.е. цифра обозначает увеличение в 100 раз значение пластичности.

Молекулярные цепи этих каучуков построены не регулярно и содержат как структуру 1,4 так и структуру 1,2 в отличие от СКД, где преобладающей является структура цис-1,4. Чередование звеньев 1,2 и 1,4 при равных условиях проведения процесса полимеризации зависит от типа катализатора и оказывает влияние на свойства каучуков.

Свойства бутадиеновых каучуков нерегулярного строения в зависимости от типа катализатора

Состав свойства каучуков	Тип катализатора	
	натрий	литий
Содержание звеньев бутадиена, %		
1,4	34	60
1,2	66	40
Непредельность, %	87	95
Плотность, кг/м ³	900	920

Молекулярная масса СКБ составляет примерно 85-250 тыс. (зависит от времени полимеризации) и оказывает непосредственное влияние на пластичность каучука и физико-механические показатели его вулканизатов. ММР у СКБ более широкое, чем у СКД, содержание низкомолекулярных звеньев выше, что и определяет его хорошие технологические свойства.

Представленные данные показывают, что в СКБ преобладающей структурой является структура 1,2 (66 %), что снижает неопределенность каучука и тем самым повышает его стойкость к термоокислительному воздействию. С увеличением структуры 1,4 неопределенность возрастает из-за увеличения двойных связей в основной цепи, кроме того, наблюдается существенное снижение температуры стеклования.

Технологические свойства. Вулканизация.

СКБ не требует специальной подготовки к процессу изготовления резиновых смесей и имеет хорошие технологические свойства. Смешение СКБ с другими каучуками и ингредиентами происходит без сравнительных затруднений, а получаемые смеси хорошо шприцуются, каландруются, имеют гладкую поверхность, но характеризуются низкой клейкостью, которая при необходимости может быть повышена за счет введения таких ингредиентов как канифоль, инденкумароновые и др. смолы.

При изготовлении резиновых смесей из СКБ необходимо введение активных наполнителей, т.к. ненаполненные вулканизаты из СКБ имеют низкую прочность (1,0-2,0 МПа), обусловленную тем, что СКБ не способен кристаллизоваться вследствие нерегулярности строения. Наряду с этим введением наполнителей в каучук (не только в СКБ, но и в др.) приводит к существенному снижению стоимости смесей и в конечном итоге стоимости изделий.

Резиновые смеси из СКБ вулканизируют серными вулканизирующими системами при 150-170 °С с использованием в них обычных ускорителей вулканизации (каптакс, альтакс, дифинилгуанидин и др.).

Свойства вулканизатов

Прочность резин на основе СКБ при введении в них активных наполнителей примерно 13,0-18,0 МПа, что существенно ниже, чем у резин на основе таких каучуков общего назначения, как НК, СКИ-3, бутадиенстирольные и бутадиен-метилстирольные каучуки, содержащих аналогичные наполнители и в тех же дозировках.

Резины из СКБ, в отличие от резин на основе НК и СКИ-3, обладают высокой стойкостью к тепловому старению и стойкостью к действию ряда агрессивных сред, что объясняется особенностью их строения. Эластичность по отскоку у вулканизатов СКБ примерно в 1,5-2,0 раза ниже, чем у вулканизатов аналогичных рецептур на основе цис-1,4-изопреновых каучуков и СКД, а поэтому резиновые изделия из СКБ имеют повышенное теплообразование при действии на них многократных деформаций. Морозостойкость резин на основе СКБ существенно ниже, чем у резин на основе СКД. По газо- и водонепроницаемости СКБ не уступает НК.

Нестереорегулярные бутадиеновые каучуки были разработаны как каучуки общего назначения. Они имели так же большое значение для

производства изделий, применяемых в пищевой и медицинской промышленности. Однако, с организацией производства бутадиен-стирольных каучуков и стереорегулярных каучуков их производство резко снизилось, поэтому СКБ потеряли свое назначение и используются в настоящее время только в специальных целях. Причина этого состоит в том, что другие каучуки общего назначения обеспечивают получение резиновых изделий с более ценными технологическими свойствами, получают по непрерывной схеме при меньших затратах ручного труда.

БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЕ И БУТАДИЕН-МЕТИЛСТИРОЛЬНЫЕ КАУЧУКИ

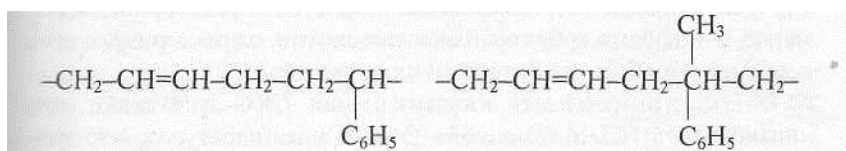
(БСК), полученные эмульсионной полимеризацией (СК(М)С) и полимеризацией в растворе (ДССК). Влияние содержания стирола в эластомерах на технологические и технические свойства. Термоэластопласты (ТЭП).

Наиболее распространенными и экономичными каучуками общего назначения являются бутадиен-стирольные (бутадиен-метилстирольные) каучуки (БСК), выпускаемые в широком ассортименте и большом объеме, что объясняется относительной доступностью исходных мономеров (бутадиена и стирола), высокой однородностью свойств и хорошим качеством получаемого полимера, а так же освоенной технологией производства.

Получение, строение, типы выпускаемых каучуков

Основная масса БСК получается эмульсионной сополимеризацией бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и стирола или α -метилстирола. Общее обозначение каучуков СК(М)С.

Каучуки получают радикальной сополимеризацией названных мономеров в водных эмульсиях при определенной температуре. Установлено, что СКС и СКМС имеют нерегулярное строение: распределение звеньев бутадиена и стирола (α -метилстирола) беспорядочно, статистическое:



Бутадиеновая часть макромолекул содержит цис-1,4 и 1,2 звенья. Различные типы СКС и СКМС отличаются друг от друга

1. Соотношением исходных мономеров;
2. Температурой полимеризацией;
3. Молекулярной массой;

4. Типом эмульгатора и типом антиоксиданта (окрашивающий и неокрашивающий);

5. Содержанием и типом наполнителей (масла, смол и технического углерода).

Каучуки выпускают с содержанием связного стирола или α -метилстирола, равным 10,30 или 50%. Наиболее широко используются каучуки, содержащие 30% стирола. При одинаковом процентном содержании стирола или α -метилстирола СКС или СКМС, а так же вулканизаты на их основе имеют практически равноценные свойства. Эмульсионную полимеризацию проводят при высокой (50°C - «горячая» полимеризация) и при пониженной (5°C - «холодная» полимеризация) температуре.

Снижение температуры полимеризации приводит к уменьшению содержания в каучуке низкомолекулярных фракций, уменьшению степени разветвленности и увеличению регулярности структуры полимера.

Структура полимеров полученных при различной температуре представлена ниже:

Содержание, %	Температура 50°C	Температура 5°C
Цис-1,4	14,0-18,3	7,0-12,3
Транс-1,4	62,0-65,3	71,8-72,0
1,2	16,3-23,0	15,8-21,0

Можно получить полимер заданной средней молекулярной массы, которую регулируют в процессе полимеризации введением регуляторов, осуществляющих передачу цепи. С увеличением содержания регуляторов молекулярная масса полимера понижается.

В качестве эмульгаторов, применяют натриевые или калиевые мыла синтетических жирных кислот (парафинаты), диспропорционированной или гидрированной канифоли, а так же соли сульфокислот или алкилсульфонатов (часть эмульгатора остается в каучуке при коагуляции).

Основные типы СК(М)С

Тип каучука	Жесткость по Дефо, Н	Вязкость по Муни, усл.ед.-
1 каучуки СК(М)С, содержащие 10% стирола или α -метилстирола		
СК(М)С 10К	20,0-30,0	>100
СК(М)С-10РП	5,0-7,0	35-60
2 каучуки СК(М)С, содержащие 30% стирола или α -метилстирола		
а) немаслонаполненные		
СК(М)С-30С	20,0-30,0	>100
СК(М)С-30РП	4,0-6,0	30-40
СК(М)С-30АРК	5,0-8,0	35-60
СК(М)С-30АРПД	6,0-8,0	35-60
СК(М)С-30АРКПН	6,0-8,0	35-60
б) маслонаполненные		
СК(М)С-30АРКМ-15	6,0-8,0	35-58
СК(М)С-30АРКМ-27	6,0-8,0	35-58
СКС-10-МЭГ-АРКМ-15	5,0-8,0	45-52

3 каучуки СК(М)С, содержащие 50% стирола или α -метилстирола		
СК(М)С-50П	20,0-30,0	>100
СК(М)С-50РП	6,0-8,0	35-60

Обозначения:

- цифра после названия каучука указывает на содержащиеся стирола или α -метилстирола в 100 мас.ч. полимера;
- буква А указывает на низкотемпературную полимеризацию;
- буква Р означает, что полимеризация проводилась в присутствии регулятора степени полимеризации, в этом случае молекулярная масса получаемых каучуков меньше, чем у нерегулированных каучуков; жесткость регулированных каучуков, как следует из таблицы, не превышает 10,0 Н, обычно это 6,0-8,0 Н, в связи с этим такие каучуки не требуют предварительной пластикации, в отличие от нерегулярных каучуков, жесткость которых 20,0-30,0 Н;
- буква К означает, что эмульгатором при полимеризации являются соли диспропорционированной или гидрированной канифоли;
- буква П означает, что в качестве эмульгатора используются при полимеризации парафинаты (натриевые и калиевые мыла синтетических жирных кислот);
- буква С указывает на то, что в качестве эмульгатора используются алкилсульфонаты;
- буква Д в марке каучука обозначает, что он предназначен для производства изделий с повышенными диэлектрическими свойствами;
- буква Н указывает на то, что каучук заправлен не окрашивающим антиоксидантом;
- буква М – каучук наполнен маслом.

Каучук синтетический **Резиласт-2.**

Выпускается Резиласт-2-1, Резиласт-2-2, Резиласт-2М, являющийся продуктом совместной полимеризации бутадиена, стирола и метилметакрилата с применением в качестве эмульгатора мыла дистиллированного талового масла.

Вязкость по Муни, усл.ед.:

Резиласт-2-1 45-55

Резиласт-2-2 45-55

Резиласт-2М 40-50

Резиласт-2М содержит масло ПН-6К. Предназначены для применения в шинной промышленности и промышленности РТИ. Превосходит БСК по прочности, износостойкости, эластичности, сопротивлению раздиру и динамической выносливости.

В настоящее время получены бутадиен-стирольные каучуки методом растворной полимеризации в присутствии литий органических соединений. При регулировании полимеризации добавками полярных соединений, наблюдается статистическое распределение звеньев бутадиена и стирола в цепи. Структура таких сополимеров будет существенно отличаться от

структуры эмульсионных каучуков. Уменьшается число звеньев бутадиена, присоединенных в положение 1,2 (до 10%) и транс-1,4, но увеличивается содержание звеньев со структурой цис-1,4 (до 40%). В России растворные бутадиен-стирольные каучуки обозначают ДССК и цифрами указывают содержание присоединенного стирола.

ДССК-18 –цис-1,4 звеньев не менее 40%

1,2 звеньев не более 13%

Выпускается двух марок А и Б.

Вязкость по Муни, усл.ед.:

Марка А – 40-50

Марка Б – 51-55

Предназначен для применения в шинной промышленности.

ДССК 2545 выпускается двух групп 1 группа – 40 - 47; 2 группа – 45 -

55.

Предназначен для применения в шинной промышленности.

Содержание полимера в эмульсионных каучуках составляет около 92-95 %, а в растворных около 98 %.

Физико-химические свойства БСК

В зависимости от условий получения средняя молекулярная масса эмульсионных каучуков колеблется от 200 до 400 тыс. при широком ММР и достаточно большой разветвленности цепей. Растворные каучуки имеют очень узкое ММР.

Все БСК являются полностью аморфными полимерами. Свойства полимеров различаются в зависимости от содержания в полимере связанного стирола.

Влияние содержания связанного стирола на некоторые физические свойства СК(М)С

Свойства	Тип каучука		
	СКС-10	СКС-30	СКС-50
Плотность, кг/м ³	900-910	920-930	980-990
Температура стеклования, °С	-72÷-74	-52÷-56	-13÷-14

С повышением содержания в полимере присоединенного стирола увеличивается плотность, температура стеклования (снижается морозостойкость) и улучшаются диэлектрические свойства.

Непредельность СК(М)С **меньше** чем у СКИ, что объясняется их строением и определяет их меньшую химическую активность, т.е. с меньшей скоростью протекает реакция с кислородом воздуха, из-за меньшей непредельности СК(М)С и меньшей растворимостью в нем кислорода. Процесс окисления сопровождается заметным структурированием, что объясняется окислением боковых винильных групп в структуре каучуков.

Введение антиоксидантов в СК(М)С при их получении обеспечивает сохранение свойств в условиях складского хранения.

СК(М)С растворяются в ароматических, алифатических и галогенсодержащих углеводородах, в бензине, они не стойки к действию различных нефтепродуктов, но достаточно стойки к действию разбавленных и концентрированных кислот, кетонов, спиртов, имеют высокую газо- и водонепроницаемость.

Технологические свойства

Бутадиен стирольные каучуки (БСК) полученные эмульсионной полимеризацией при малом содержании регулятора (нерегулированные), характеризуются высокими жесткостью (жесткость по Дефо 20-35 Н), вязкостью по Муни (выше 100 усл. ед.) и эластическим восстановлением (эластическое восстановление по Дефо 4-5 мм.). Такие каучуки с трудом поддаются обработке. Для снижения вязкости и улучшения обрабатываемости они подвергаются термоокислительной деструкции в воздушной среде при 130-140 °С под давлением 0,3-0,33 МПа в течение 35-40 мин. При этом их жесткость падает до 3-4,5 Н.

В настоящее время основную массу СК(М)С составляют регулированные каучуки, которые в зависимости от требований можно получить с различной жесткостью и вязкостью. Обычно их вязкость по Муни составляет 30-60 усл.ед., а жесткость по Дефо 4 – 8 Н, причем по вязкости или жесткости они подразделяются на группы. Например, каучук СКС-30АРК 1 группы имеет вязкость по Муни 44 - 52, а каучук 2 группы – 50 - 58. У регулированных каучуков несколько пониженное, чем у нерегулированных эластическое восстановление (2,2 - 3,5 мм) за счет меньшей разветвленности молекулярных цепей.

В основном нерегулированные СК(М)С хорошо обрабатываются на обычном оборудовании, применяемом при производстве различных резиновых изделий. Их особенностью по сравнению с изопреновыми каучуками, является повышенное теплообразование и большой расход энергии при смешении, что объясняется межмолекулярными взаимодействиями молекулярных цепей. Повышенное эластическое восстановление смесей определяет относительно большую усадку заготовок при формовании. Полученные заготовки, вследствие большой термопластичности каучука, хорошо сохраняют форму (смеси имеют хорошую «каркасность»).

Бутадиен стирольные каучуки (БСК) растворной полимеризации (ДССК) из-за узкого ММР обладают худшими технологическими свойствами по сравнению с эмульсионными. Они имеют малую когезионную прочность, недостаточную клейкость, узкий температурный интервал каландрования и шприцевания.

Недостатки технологических свойств ДССК (повышенное теплообразование при смешении, невысокая клейкость смесей) в

значительной степени устраняется путем правильного выбора рецептуры – добавление НК или СКИ, пластификаторов повышающих клейкость.

Вследствие большего содержания полимера и меньшего содержания низкомолекулярных фракций в ДССК можно вводить **большие количества наполнителей и пластификаторов** по сравнению с эмульсионными с сохранением высоких показателей физико-механических свойств резин. Это дает возможность снизить стоимость резиновых смесей. В рецептуре резиновых смесей из СК(М)С в качестве наполнителей используется технический углерод в дозировке до 70 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука, предпочтительно введение активного технического углерода в количестве 40 - 60 мас.ч. Могут использоваться так же минеральные наполнители. Их введение улучшает технологические свойства (например, уменьшается усадка) и позволяет получить резины с требуемыми техническими свойствами.

В качестве пластификаторов наилучшими для СК(М)С являются высокоароматические нефтяные масла (масло мягчитель ПН-6, пластар 20К и др.), которые, улучшая технологические свойства, в наименьшей степени снижают физико-механические показатели резин. Наряду с ароматическими маслами применяют пластификаторы повышающие клейкость (канифоль, инден-кумароновые, инден-стирольные и другие смолы), а так же пластификаторы способствующие диспергированию технического углерода и других ингредиентов резиновых смесей (например, стеариновая и олеиновая кислоты, являющиеся так же активаторами вулканизации).

При изготовлении резиновых смесей вводятся и противостарители, преимущественно полифункционального действия, защищающие резиновые изделия от различного вида старения и утомления.

Маслонаполненные каучуки

Резины, полученные на основе высокомолекулярных каучуков, превосходят резины на основе низкомолекулярных каучуков по динамической выносливости и износостойкости, характеризуются меньшим теплообразованием. Однако они обладают высокой жесткостью (и вязкостью) и трудно обрабатываются. Для понижения вязкости высокомолекулярного каучука, в него на стадии латекса до или в процессе коагуляции вводятся нефтяные масла. Наилучшим комплексом свойств обладают каучуки наполненные высокоароматическими маслами типа ПН-6.

В России выпускаются каучуки марок СК(М)С-30АРКМ-15 и СК(М)С-30АРКМ-27, содержащие соответственно 15 и 27 % масла. Молекулярная масса (жесткость) исходных полимеров должна быть тем больше, чем выше содержание масла в товарном каучуке.

Содержание масла на 100 мас.ч. каучука, масс.ч.	0	20-25	37,5
Среднемассовая молекулярная масса исходного полимера	$2,13 \times 10^5$	$2,76 \times 10^5$	$3,31 \times 10^5$
Жесткость по Дефо исходного полимера, Н	6-8	9-10	20

Замена части полимера более дешевым маслом при улучшении технологических свойств каучуков и сохранение на высоком уровне технических свойств резин на их основе дает значительный экономический эффект.

Бутадиен-стирольный каучук СКС-10-МЭГ-АРКМ-15 является продуктом полимеризации бутадиена, стирола и монометакрилового эфира этиленгликоля, наполненного маслом ПН-6К.

Каучук имеет жесткость по Дефо, Н – 5,0-8,0; вязкость по Муни (при 100 °С), усл.ед.- 45 - 52.

Предназначен для использования в шинной промышленности.

ДССК – 2545-М-27 – содержит высоко ароматическое масло, применяемое в шинной промышленности по согласованию с потребителем. Выпускается двух групп: 1 группа 45 - 55; 2 группа 56-65 - вязкость по Муни. Предназначен для использования в шинной промышленности.

Вулканизация

Благодаря неопределенности бутадиен-стирольных каучуков резиновые смеси на их основе хорошо вулканизируются серой в присутствии органических ускорителей. Меньшее содержание двойных связей по сравнению с их содержанием в изопреновых и бутадиеновом каучуках, а так же относительно высокое содержание органических кислот в эмульсионных бутадиен-стирольных каучуках обуславливают их более замедленную вулканизацию и меньшую склонность к подвулканизации.

Наиболее эффективными для СК(М)С являются ускорители из класса сульфенамидов, благодаря которым резиновые смеси в начальный период вулканизации имеют индукционный период, что позволяет увеличить время пребывания резиновых смесей в вязкотекучем состоянии при их формовании и тем самым улучшить монолитность и качество изделий. Достаточной активностью обладают комбинации таких ускорителей, как альтакс и дифенилгуанидин, каптакс и тиурам Д и др.

Для каждого типа ускорителей имеется определенная оптимальная дозировка, которой соответствует наиболее благоприятная кинетика вулканизации резиновой смеси и максимальная прочность вулканизата. Дозировка ускорителей определяется опытным путем. Что касается дозировки серы, то она составляет 1,0-2,5 мас.ч., чаще до 2 мас.ч.; содержание активаторов вулканизации – общепринятое.

Вследствие отсутствия в составе ДССК органических кислот, они вулканизируются с большей скоростью. Возможна вулканизация бутадиен-стирольных каучуков фенолформальдегидными смолами, органическими пероксидами и некоторыми другими вулканизирующими агентами. Так как бутадиен-стирольные каучуки не кристаллизуются при деформации, для получения вулканизатов с высокими механическими свойствами необходимо вводить в каучук усиливающие наполнители.

**Рецептура стандартных смесей
содержание масс.ч.**

СК(М)С-30АРК	100	-	-	-
СК(М)С-30АРКМ-15	-	100	-	-
СК(М)С-30АРКМ-27	-	-	100	-
СК(М)С-30АРКП	-	-	-	100
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0
Дибензтиазолиндисульфид	3,0	1,5	2,75	1,75
Дифенилгуанидин	-	0,3	-	-
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеариновая кислота	1,5	2,0	-	-
Технический углерод К-354	40,0	50,0	40,0	40,0

Температура вулканизации в пределах 150 - 170 °С

**Механические свойства вулканизатов стандартных смесей на основе
СК(М)С**

Свойства	СК(М)С-30АРК	СК(М)С-30АРКМ-15	СК(М)С-30АРКМ-27	СК(М)С-30АРКМ-27
Условная прочность при растяжении МПа, не менее	28	24	22	26,5
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	550	550	550	550
Остаточное удлинение, %, не более	20	30	20	22
Эластичность по отскоку, %, не менее	37	27	28	35

Свойства вулканизатов

Резины на основе БСК при введении в них активных наполнителей характеризуются высокой механической прочностью и хорошей износостойкостью.

Они уступают вулканизатам на основе изопреновых каучуков по эластическим свойствам, сохранению прочностных свойств при повышенных температурах, динамической выносливости и имеют большее теплообразование, а вулканизатам на основе стереорегулярных бутадиеновых каучуков они уступают по теплостойкости и износостойкости. Маслонаполненные резины имеют несколько пониженную эластичность и меньшую прочность по сравнению с ненаполненными маслом, но сохраняют эти свойства на достаточно высоком уровне.

Резины на основе ДССК по сравнению с резинами на основе эмульсионных каучуков имеют более высокие эластичность и износостойкость и приближаются по этим показателям к резинам на основе бутадиеновых каучуков.

При увеличении в полимере связанного стирола прочностные свойства и износостойкость резин увеличиваются, но существенно снижаются эластичность, динамические свойства и морозостойкость.

Бутадиен-стирольные каучуки очень широко используются в шинной промышленности и РТИ, особенно при производстве легковых шин, конвейерных лент и рукавов, резиновой обуви, подошв и каблучков, в кабельной промышленности.

Каучуки с небольшим содержанием связанного стирола (типа СК(М)С-10) применяются при производстве морозостойких изделий, а каучуки с повышенным содержанием стирола – для производства изделий с повышенными диэлектрическими свойствами, стойких к агрессивным средам, а так же при производстве эбонитов. Широкий ассортимент торговых марок и невысокая стоимость позволяет выбирать каучук, наиболее пригодный для конкретных целей.

БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ, ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ

Большинство применяемых в промышленности эластомеров представляют собой гомополимеры различной структуры, статистические и альтернатные сополимеры.

Особый интерес представляют блок-сополимеры – сополимеры, молекулы которых состоят из чередующихся блоков гомополимеров или (и) статистических сополимеров, различающихся по составу и строению. Можно получить блок-сополимеры самого различного строения, состоящих из относительно коротких блоков, чередующихся между собой, или из относительно длинных блоков, расположенных в определенном порядке.

Особенностью структуры блок-сополимеров является то, что в процессе их получения или при дальнейшей переработке идет микрорасслоение полимера, сопровождающееся образованием микрообластей с блоками одинаковой химической природы. Благодаря наличию микрообластей, обогащенные тем или иным полимерным компонентом, блок-сополимеры по свойствам существенно отличаются от

статистических сополимеров того же состава. Они характеризуются наличием нескольких температур стеклования (T_c) соответствующих T_c индивидуальных полимеров составляющих блоки. Температура их перехода в вязкотекучее ($T_{пл}$) состояние соответствует максимальной из температур плавления индивидуальных полимеров составляющих блоки.

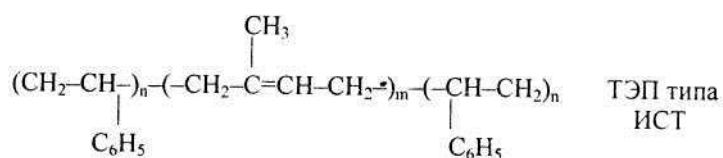
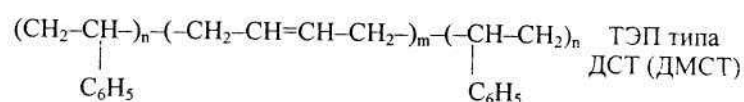
Двухблочные полимеры типа А-Б (где А -подверженный стеклованию или сильной кристаллизации блок термопласта, а Б- блок эластичного полимера) проявляют свойства либо термопластичных каучуков, либо ударопрочных пластмасс в зависимости от преобладающего содержания какого-либо из компонентов и от структуры блок-сополимера. Наличие в каучуках коротких блоков термопласта, способного образовывать микрообласти, имеющие повышенные по сравнению с каучуком T_c или $T_{пл}$, придает каучукам повышенную термопластичность, устраняет хладотекучесть и улучшает их технологические свойства при переработке.

Наибольший интерес представляют трехблочные полимеры типа А-Б-А, где концевые блоки А – термопластины, а средний блок Б – эластичный полимер. При определенном соотношении компонентов и при температурах ниже T_c полимера, образующего блок А, эти полимеры подобны вулканизатам – обладают достаточно высокой прочностью, эластичностью и низким остаточным удлинением, а при температуре выше T_c блоков А блок-сополимер переходит в вязкотекучее состояние и приобретает способность к формованию различными методами, применяемыми в производстве пластмасс.

Повышенная текучесть блок-сополимеров типа А-Б-А выше T_c или $T_{пл}$ блоков А, легкая формуемость, высокая прочность при нормальной температуре без химического структурирования и обратимость перехода от расплава к изделию являются общими с термопластами. Высокая эластичность и способность к большим обратимым деформациям под действием небольших нагрузок аналогичны свойствам резин и определяют области применения блок-сополимеров, традиционные для резин. Благодаря наличию такого комплекса свойств трехблочные сополимеры типа А-Б-А получили название **термоэластопластов (ТЭП)**.

Среди ТЭП наиболее изученными и наиболее применяемыми являются изопрен-стирольные (ИСТ) и бутадиен-стирольные (ДСТ) трехблочные блок-сополимеры.

Блок-сополимеры или термоэластопласты (ТЭП) - получают растворной анионной полимеризацией, методом «живых» цепей. Линейные ТЭП синтезируют последовательным добавлением сомономеров до получения, например, блок-сополимера бутадиена и стирола (метилстирола) или изопрена и стирола.



Обычно ТЭП получают растворной полимеризацией в присутствии литий органических соединений в качестве катализаторов. Полимеры отличаются высокой частотой и практически не содержат посторонних примесей. При выделении из растворов в них добавляют, как правило, неокрашивающие противостарители.

Разветвленные (звездообразные, радиальные) блок-сополимеры получают синтезируя два первых блока, которые затем химически связывают три-, тетра- и т.д. полифункциональными низкомолекулярными органическими соединениями. Полибутадиеновый и полиизопреновый блоки имеют ММ до 100 тыс. ед, при содержании в цепях, соответственно, около 40-45 % цис- и транс-1,4-полибутадиена, 10 % 1,2 звеньев (при $T_c = -90 \div -100^\circ\text{C}$) и около 70-80 % цис-1,4-полиизопрена, 15-25 % транс-1,4-полиизопрена и 3-5 % 3,4-звеньев (при $T_c = -60 \div -70^\circ\text{C}$).

Поливинилароматические блоки имеют ММ до 20 тыс. ед.; атактически построенные блоки полистирола и поли- α -метилстирола обладают температурами стеклования, соответственно до 100°C и от 117 до 170°C .

Жесткие блоки при обычных температурах эксплуатации образуют твердые частички (домены) размером 10-40 нм, которые одновременно являются в ТЭП и частичками усиливающего наполнителя, и многофункциональными узлами физической пространственной сетки, схожей по структуре и функциям с вулканизационной сеткой. При этом, ввиду малой полидисперсности полидиеновых блоков, подобная сетка в ТЭП имеет очень высокую регулярность, что обеспечивает термоэластопластам свойства лучших наполненных вулканизатов. Однако при повышении температуры поливинилароматические домены размягчаются и при $50-60^\circ\text{C}$ ТЭП резко теряют прочность, а при температурах выше T_c жестких блоков проявляют типично каучукоподобные свойства и могут перерабатываться на обычном оборудовании заводов резиновой промышленности.

Следует отметить, что применение более высокостекляющего блока поли- α -метилстирола или его сополимеров со стиролом особого повышения температуростойкости ТЭП не обеспечило (повысило до 80°C). Это обуславливает необходимость перерабатывать подобные полимеры при более высоких температурах, при которых полидиеновые блоки претерпевали необратимые химические изменения, ухудшающие свойства блок-сополимеров диенов с α -метилстиролом или его сополимером со стиролом.

Термоэластопласты ДСТ и ИСТ с достаточно высокими прочностными свойствами получают при содержании стирола от 20 до 60 % (предпочтительно 30-40%), при котором возможно образование неопределенной фазы эластичного полимера. Стирол при большем содержании образует непрерывную фазу, и блок-сополимеры имеют свойства пластмасс. При содержании стирола свыше 40% существенно увеличивается остаточное удлинение полимеров.

Можно получить ТЭП с концевыми блоками полипропилена или полиэтилена и средним этиленпропиленовым эластомерным блоком. Такие блоки обладают высоким сопротивлением атмосферному, озонному и световому старению из-за малой неопределенности макромолекул.

Химические свойства термоэластопластов определяются химическими свойствами центральных, полидиеновых блоков, то есть, сходны с таковыми полибутадиенов и полиизопренов.

Физические свойства. ТЭП аморфны, обладают устойчивостью к действию растворов кислот и щелочей, полярных растворителей, но растворимы в нефтепродуктах и неполярных растворителях. Оптимальное содержание стирола (α -метилстирола) в ДСТ 25 ÷ 40 %, в ИСТ – 15 ÷ 40 %; в маслonaполненных ДСТ -до 50 %. При содержании связанного стирола 60-80 % полимеры относятся к термопластам (пластикам).

Торговые марки. Обозначаются ТЭП буквами и числами: ДСТ - дивинилстирольный; ДМСТ - дивинилметилстирольный; ИСТ - изопренстирольный. Следующие два числа обозначают количество (% мас.) связанного стирола в полимере, от 25 до 50 % в ДСТ и 20 и 30 % в ИСТ. Буква Р показывает, что термоэластопласт имеет звездообразную структуру; М - обозначает добавки технологических масел.

Для термоэластопластов не принято определять и регламентировать вязкость по Муни. Общепринято оценивать их технологические (литьевые) свойства по индексу расплава, определяемому при 190 °С и нагрузке 49,1 Н в г/10 мин. Пределы изменений значений индекса расплава вводят в название (торговую марку) ТЭП. Например, ДСТ-30Р-054 обозначает: бутадиенстирольный ТЭП, содержит около 30 % стирола, разветвленный, с индексом расплава от 0,5 до 4,0 г/10мин.

В обувные термоэластопласты добавляют 20 % низкомолекулярного стирола, что отображается следующим образом: ДСТ-30Р20ПС или ДСТ-30Р20ПСМ (маслonaполненный). ДСТ-30-01 и ДСТ-30-01М используют в РТИ и асфальтобетонах.

Технологические свойства. ТЭП перерабатываются как обычные термоэластопластичные пластики (литьем под давлением, экструзией), так и на оборудовании заводов резиновой промышленности (вальцеванием, каландрованием, шприцеванием, прессованием). Оптимальная температура переработки ДСТ составляет 150-200 °С, для изопренстирольных ТЭП рекомендуют несколько более низкие температуры переработки или применение в виде растворов (клеев) из-за повышенной деструкции изопреновых блоков.

Композиции изготавливают в закрытых резиносмесителях, предварительно разогретых до 100 °С, выгружают смеси при 120-150 °С. Объем загрузки камеры рекомендуют увеличить в среднем на 10 % в сравнении с обычным резиносмешением. Вальцуют ТЭП при 130-150 °С, экструзию производят на машинах холодного питания при температурах в зонах удлиненного (L/Д до 25/1) экструдера от 115-130 °С до 130-170 °С. Каландрование проводят при фрикции валков до 1,1 и их температурах 60-130 °С, понижая температуру от верхнего валка к нижнему. Литые под давлением и прессование производят обычным методом.

Термоэластопласты очень редко используют в чистом виде. Обычно в их рецептах отсутствует вулканизирующая группа, но присутствуют неактивные наполнители, которые несовместимы с ПС фазой, обеспечивают композициям требуемую технологичность, дешевизну, эксплуатационные свойства. Наилучшим пластификатором является **вазелиновое масло**. Введение наполнителей вызывает снижение прочностных свойств ТЭП, притом тем в большей степени, чем выше их дисперсность. Тем не менее, при введении неактивных наполнителей (**мел, оксид цинка**) до 100 мас.ч. на 100 мас.ч. полимера прочностные свойства сохраняются достаточно высокими.

Из-за высокой неопределенности эластомерных блоков ДСТ и ИСТ изделия на их основе подвержены быстрому озонному, световому и атмосферному старению. Это обстоятельство существенно ограничивает возможности применения этих материалов. Технический углерод используют для окрашивания или защиты изделия от светового старения.

От других видов старения изделия из ТЭП защищают традиционными ингибиторами, восками и пр. Смолы и пластики (ПС) применяют для придания изделию специфических свойств - озоностойкости, термостойкости, усталостной выносливости, износостойкости. Следует знать, что все добавки к ТЭП ухудшают их физико-механические показатели в той или иной степени.

Свойства ТЭП и их композиций. Регулярность физической пространственной сетки ТЭП обеспечивает им высокую прочность до 40 МПа при относительном удлинении до 1000 %. Однако ТЭП имеют малое сопротивление раздиру, малоэластичны, не устойчивы к многократным изгибам и динамическим нагрузкам в целом, работоспособны при температурах не выше 50 °С.

Наполнители, в сочетании с модифицирующими добавками, частично, а иногда и значительно устраняют эти недостатки.

Применение термоэластопластов. Они используются в основном в обувной промышленности (подошвы, верх изделий) и для модификации битумов- в асфальтобетонах, кровельных композициях - повышают их прочность, морозо-, влаго-, тепло-, износостойкость; а также в качестве герметиков в строительстве.

Вследствие удобства переработки, отсутствие токсичных примесей и ингредиентов, высоких механических свойств при нормальной и пониженной

температурах ТЭП применяются в производстве резиновой обуви, медицинских изделий, магнитных вставок для уплотнителей холодильников, рукавов и других изделий.

Благодаря высокой клейкости и повышенной прочности пленки ИСТ используется в виде растворов в производстве адгезивов и изоляционных лент. Они могут применяться как эффективные добавки для улучшения технологических свойств резиновых смесей, а так же как морозостойкие связующие в асфальтобитумных композициях для дорожного строительства.

КАУЧУКИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

ПОЛЯРНЫЕ КАУЧУКИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК): получение, состав, строение, торговые марки. Влияние содержания акрилонитрила на технологические и технические свойства каучуков. Вулканизация. Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки.

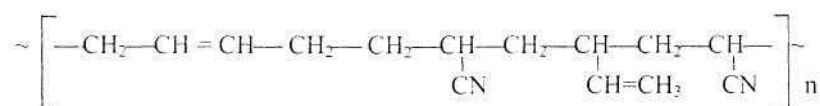
Получение состав и химическое строение

Бутадиен - нитрильный каучук (БНК, СКН), является продуктом совместной полимеризации бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и нитрила акриловой кислоты (НАК) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$. БНК получают радикальной сополимеризацией названных компонентов в водной эмульсии в условиях, близких к условиям получения СК(М)С. Меняя соотношения компонентов, можно существенно изменять свойства получаемых полимеров. Полимеризация может осуществляться как при низких ($+5^\circ\text{C}$), так и при высоких температурах ($+30^\circ\text{C}$).

Бутадиеновая часть низкотемпературных БНК имеет около 72 % транс-1,4; 14%-цис-1,4- и остальное 1,2-звенья. Содержание звеньев бутадиена, присоединенных в положение 1,2, уменьшается с увеличением содержания присоединенного НАК.

Количество НАК в БНК колеблется от 15-17 % (марки БНКС-15) до 49-52 % (марки СКН-50). Мономеры распределены в основном статистически, хотя имеются и их микроблочное присоединение, приводящее к композиционной неоднородности, ухудшающей качество БНК. Специфическими приемами синтеза можно получить альтернатные (имеющие монотонно чередующиеся в цепях мономерные звенья) БНК, которые имеют около 50 % молекул НАК.

Строение БНК может быть представлено:



Макромолекулы БНК построены нерегулярно, поэтому эти каучуки являются аморфными полимерами, что обуславливает относительно низкие значения прочностных показателей ненаполненных вулканизатов. Для получения резин с высокими прочностными показателями необходимо введение в БНК активных наполнителей.

Марки БНК отличаются друг от друга:

1. Процентным содержанием НАК. В России выпускают полимеры с низким (17-20%), средним (27-30%), высоким (36-40%) и очень высоким (50%) содержанием НАК, которые соответственно обозначают: СКН-18, СКН-26, СКН-40, СКН-50, БНКС-18, БНКС-28; БНКС-40;

2. Температурой полимеризации. Каучуки имеющие в обозначении букву А, получены при низкотемпературной полимеризации (+5°C), остальные при высокотемпературной (+30°C);

3. Жесткостью по Дефо (а, следовательно, пластичностью и вязкостью), что определяется величиной молекулярной массы полимера, которая регулируется в процессе получения БНК. Промышленность выпускает жесткие каучуки, жесткость которых по Дефо составляет 17,5-21,5 Н (вязкость по Муни выше 120 усл.ед.) и мягкие (дополнительно в обозначение вводится буква М, следующая после цифры) – СКН-18М, СКН-26М, БНКС-28АМ. Эти каучуки имеют жесткость по Дефо 7,5-11,5 Н и вязкость по Муни 50-70 усл.ед. Могут выпускаться так же и очень жесткие БНК (жесткость по Дефо 21,5-27,5 Н), в этом случае после цифры следует буква Т, например СКН-40Т.

4. Типом вводимого в каучук противостарителя (стабилизатора). При использовании неокрашивающего противостарителя в обозначение каучука вводится буква Н, например марка СКН-26Н означает, что каучук содержит около 26% связного НАК, жесткий, заправлен в процессе получения неокрашивающим противостарителем, чаще всего это антиоксиданты фенольного типа (например 1,2-2,0% алкилзамещенные бисфенолы). В качестве окрашивающего противостарителя может применяться фенил-β-нафталин (2 - 3%). Каучук с неокрашивающим противостарителем используется для изготовления белых и цветных изделий;

5. Типом применяемого эмульгатора. БНК выпускают с использованием трех типов эмульгаторов:

1) алкилсульфонат натрия + сульфонол - каучуки называют СКН с добавлением буквы С после буквы А, или числа звеньев НАК в полимере;

2) парафинат калия - торговое название БНКС. Каучуки типа БНКС получают с применением калиевых мыл синтетических жирных (СЖК) фракций C₁₄-C₁₆

С 1997 года прекращен выпуск СКН, т.е. сульфонатных каучуков и широко осваиваются в промышленности парафинатные будадиен-нитрильные каучуки типа БНКС.

Марочный ассортимент каучуков БНКС включает: БНКС-18(М)Н, БНКС-28(М)Н, БНКС-33(М)Н, БНКС-40(М)Н.

3) мыло талловых масел - называются Нитриластами.

ОАО «Воронежсинтезкаучук» является производителем бутадиен-нитрильных каучуков «Нитриласт». Нитриласты – продукты совместной низкотемпературной (около 5°C) полимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты в эмульсии. В качестве эмульгатора используются мыла талового масла, представляющие собой смесь смоляных и непредельных жирных кислот.

Содержание НАК (от 14 - 40%).

Вязкость по Муни, усл.ед. от 43÷68 до 80÷120.

Ассортимент: нитриласт-15; нитриласт-15М; нитриласт-18; нитриласт-18М; нитриласт-25; нитриласт-25М; нитриласт-26; нитриласт-26М; нитриласт-33; нитриласт-33М; нитриласт-40; нитриласт-40М.

П - пищевой каучук;

ПВХ-30 – каучук содержит 30 % поливинилхлорида;

ПЛ-20 – каучук наполнен пластификатором (диоктилфталат 20 или 25 % мас.) на стадии латекса.

Примеры обозначения торговых марок БНК: СКН-26АСМ – каучук содержит 26 % мас. НАК в эмульсии «холодной» полимеризации, получен с применением алкилсульфоната Na+сульфонола в качестве эмульгатора, мягкий, т.е. не требует пластикации.

БНКС-28АМНП - каучук имеет 28 % мас. НАК в эмульсии (доля связанного НАК составляет 27-30% мас.), получен в присутствии парафината калия в качестве эмульгатора, при +5° С мягкий, содержит нетемнеющий противостаритель, предназначен для производства пищевых резин.

Нитриласт-18 - получен в присутствии мыл талловых масел в качестве эмульгатора, при 30 °С («горячий»), содержит 18 % мас. НАК в эмульсии (17-20 % связанного НАК), жесткий, требует пластикации.

В связи с экологическими проблемами промышленность СК была вынуждена перейти от использования некалевых эмульгаторов в производстве БНК на сульфонатные, а затем на парафинатные и др. Эмульгатор влияет на молекулярные характеристики каучука, а, следовательно, на свойства резиновых смесей и РТИ. При изготовлении резиновых смесей и вулканизации изделий эмульгатор действует как ПАВ и изменяет распределение ингредиентов, а также участвует в процессе вулканизации и тем самым влияет на технологический процесс и свойства вулканизатов. Поэтому замена эмульгатора при синтезе каучука часто осложняет реальную технологию резины и делает невозможным прямую замену одного БНК на другой.

Проблемы, возникающие при переработке новых типов БНК, решаются рецептурно-технологическими приемами. Так, например, при переработке парафинатных каучуков БНКС изготовление резиновых смесей предложено проводить при уменьшенном на 30-40 % зазоре между валками вальцев, а в резиносмесителе - при увеличенной на 10-20 % единовременной загрузке камеры. В ряде случаев целесообразно изменить порядок загрузки компонентов, содержание мягчителей и пластификаторов, а также

уменьшить содержание (или исключить из состава резиновой смеси) стеариновой кислоты или СЖК.

При использовании БНКС в резиновых смесях требуется корректировка состава вулканизирующей группы и защитных групп. Для снижения склонности резиновых смесей к подвулканизации рекомендуется применение добавок альтакса и сульфенамидов.

В производстве РТИ перспективными являются каучуки типа БНК-ПВХ. Введение уже 10 % ПВХ в БНК на стадии латекса приводит к улучшению озоностойкости изделий и повышению работоспособности деталей. В практике используются каучуки марок СКН-18ПВХ-30, СКН-26ПВХ-30 и СКН-33ПВХ-30. Резины на основе этих каучуков по маслобензостойкости превосходят резины на основе БНК и используются для производства озоно-, погодо-, масло-, бензостойких РТИ, в том числе для частичной замены полихлоропрена. Наиболее перспективной областью применения СКН-18ПВХ-30 является, например, производство рукавных резин.

Расширение ассортимента каучуков типа БНК-ПВХ с различным содержанием нитрила акриловой кислоты (НАК) и ПВХ позволяет улучшить технологию изготовления формовых РТИ вследствие стабилизации работы технологических линий литьевых прессов, оборудованных промышленными роботами «Десма-робот». Резиновые смеси на основе новых типов БНК обладают лучшей шприцуемостью, каркасностью, способны к формованию литьем под давлением.

За рубежом производятся БНК, содержащие карбоксильные группы. Практическое применение их ограничено из-за высокой склонности резиновых смесей к подвулканизации. Резины на основе карбоксилатных БНК по озоностойкости сравнимы с композициями из полиуретанов. В отличие от последних они дешевле, их производство менее токсично, а сами полимеры обладают более высокой гидролитической стойкостью, тепло-, масло-, бензостойкость резин на их основе выше, чем в случае вулканизатов из обычных БНК.

Наиболее перспективная область использования карбоксилатных каучуков - гуммирование стальных валов, барабанов, сепараторов, работающих в условиях интенсивного абразивного износа. На практике эти каучуки можно также применять в производстве клеевых композиций, специфических покрытий, линолеума, герметиков, пористого эбонита.

У карбоксилсодержащих каучуков после чисел, показывающих количество НАК в латексе, указывается доля (в мас.%) связанной метакриловой кислоты - 1,25, 3 и 5 %. Например, СКН-26-5, СКН-40-3.

Разработаны новые типы БНК с повышенным сопротивлением тепловому старению и термостойкостью; каучуки, сополимеризованные с мономерными антиоксидантами; сополимеры с чередующимся расположением звеньев; привитые и гидрированные сополимеры. Среди модифицированных БНК большой интерес представляют гидрированные бутадииен-нитрильные каучуки: БНК-В-3330, БНК-В-4030. По

теплостойкости резины на основе этих каучуков занимают промежуточное положение между резинами БНК и фторкаучуков. Температурный диапазон работоспособности изделий на их основе равен -50 - +160 °С. По сравнению с фторкаучуками Температурный диапазон работоспособности изделий на их основе равен -50 - +160 °С. Упругопрочностные свойства резин на их основе в 1,5-2 раза выше, чем резин из фторкаучуков. По озоностойкости резины на их основе сопоставимы с резинами из этиленпропиленовых каучуков. Основными потребителями резин из гидрированных БНК за рубежом являются нефтегазодобывающая и нефтеперерабатывающая промышленность, специальное машиностроение и др.

Физико-химические свойства

Среднемассовая молекулярная масса БНК 200-300 тыс. при широком ММР. Эти каучуки аморфны и не кристаллизуются ни при хранении, ни при растяжении.

Отличительная особенность БНК в том, что они являются полярными полимерами, причем степень их полярности определяется содержанием -С=N групп. Исходя из этого, будадиен-нитрильные каучуки набухают, а затем растворяются в полярных растворителях, но устойчивы к действию неполярных как алифатических, так и ароматических растворителей. БНК – это масло и бензостойкие каучуки, чем выше содержание НАК в макромолекулах каучука, тем выше их масло- и бензостойкость.

С увеличением содержания в полимере связанного НАК существенно увеличивается межмолекулярное взаимодействие между цепями полимера и плотность, повышается температура стеклования (снижается морозостойкость), снижаются диэлектрические свойства, уменьшается растворимость в ароматических растворителях и увеличивается стойкость к набуханию в алифатических углеводородах. По диэлектрическим свойствам СКН-18 могут быть отнесены к полупроводникам. Их диэлектрическая проницаемость в несколько раз выше, чем у НК. Газонепроницаемость БНК значительно ниже, чем у НК и СКИ, за исключением тиоколов и бутилкаучука.

Физические свойства БНК существенно зависят от содержания НАК

	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Плотность, кг/м ³	943	962	986
Температура стеклования, °С	-55	-42	-32
Диэлектрическая проницаемость	6,4	10,2	12,0

БНК менее активны по отношению к кислороду и озону по сравнению с каучуками общего назначения, причем их активность снижается с

повышением содержания НАК и объясняется строением БНК и образованием при окислении промежуточных продуктов являющимися ингибиторами окисления. Термоокисление БНК сопровождается реакциями структурирования, особенно для каучуков типов СКН-26, СКН-40.

Технологические свойства

Переработка БНК затруднена из-за высокой жесткости, обусловленной большим межмолекулярным взаимодействием. Обрабатываемость каучуков различных марок зависит от исходной вязкости, а так же от нитрильных групп. Для всех каучуков жестких типов необходима предварительная пластикация, причем наиболее эффективна механическая пластикация на вальцах при температурах 30-40°C.

Существенные трудности возникают при изготовлении резиновых смесей на основе жестких БНК в резиносмесителях, т.к. при этом вследствие повышенного теплообразования развиваются высокие температуры, которые приводят к повышению жесткости смесей из-за подвулканизации или термоструктурирования каучуков.

Обычно применяются многостадийные режимы смешения с охлаждением и вылежкой маточных смесей между стадиями.

Резиновые смеси на основе БНК обладают незначительной конфекционной клейкостью. Формование смесей затруднено вследствие высокой жесткости и большого эластического восстановления.

Каучуки, полученные низкотемпературной полимеризацией, имеют лучшие технологические свойства по сравнению с каучуками «горячей» полимеризации. Переработка мягких каучуков не вызывает принципиальных затруднений.

Ряд недостатков (особенно технологических) смесей на основе БНК снижают добавлением в них до 20 % полиизопренов, или синтезом каучуков, содержащих некоторое количество изопренового мономера. БНК совместимы с тиоколами, полихлоропреном, БСК, смолами, пластиками (например, с ПВХ, ПС), что приводит к улучшению их технологических и эксплуатационных свойств.

Наполняют БНК всеми видами техуглерода и минеральных наполнителей, которые улучшают физико-механические показатели, жесткость, износостойкость резин.

Пластифицируют каучуки сложными эфирами (дибутилфталат, дибутилсебацат и пр.). Кроме того, технологические свойства композиций улучшают добавками природных и синтетических смол, высокоароматических нефтепродуктов, олигомеров, жидких каучуков.

Вулканизация

БНК могут вулканизоваться серой в присутствии ускорителей серной вулканизации, а так же тиурамом, органическими пероксидами, алкилфенолформальдегидными смолами, хлорорганическими соединениями. Вулканизацию проводят при температурах 140-190°C. При этом наблюдается широкое плато вулканизации. С повышением содержания связанного НАК скорость вулканизации увеличивается.

Так как БНК не кристаллизуются при деформации, ненаполненные резины на их основе характеризуются низкими прочностными показателями и практического значения не имеют.

Рецептура стандартных резиновых смесей

	Содержание, масс.ч.	
СКН-18	100	-
СКН-26,СКН-40	-	100
Сера	2,0	1,5
Меркаптобензтиазол	1,5	0,8
Оксид цинка	5,0	5,0
Стеариновая кислота	1,5	1,5
Технический углерод	50,0	45,0

Свойства вулканизатов стандартных резиновых смесей

	СКН-18 (СКН-18М)	СКН-26	СКН-40, (СКН-40М)
Прочность при растяжении, МПа, не менее	25 (23)	28	30 (29)
Относительное удлинение %, не менее	500	625	550
Набухание в среде бензил-бензол (3:1) в течении 24 часов	60-70	30-38	14-20

Термостойкие резины получают тиурамной, смоляной или пероксидной вулканизацией.

Свойства вулканизатов

Основные свойства резин на основе БНК зависят от содержания в них связанного НАК. С увеличением его содержания повышаются прочностные свойства, твердость, износостойкость, стойкость к набуханию в алифатических углеводородах и стойкость к тепловому старению. В то же время существенно снижаются эластичность и морозостойкость, повышается теплообразование при многократных деформациях.

Резины на основе БНК имеют хорошую адгезию к латунированным сталям, алюминию и его сплавам, бронзе, цинку и др. Диэлектрические

свойства резин на основе БНК хуже, чем у резин на основе других полидиенов и их сополимеров.

БНК можно применять в комбинации с натуральным, изопреновым, бутадиеновым и бутадиен-стирольным каучуками, которые вводятся для улучшения технологических свойств смесей и повышения морозостойкости вулканизатов. Совмещение их с этиленпропиленовыми и хлоропреновыми каучуками улучшает озоностойкость и стойкость к тепловому старению, а совмещение с тиоколами, поливинилхлоридом, фторкаучуками и фенолформальдегидными смолами улучшает масло и бензостойкость, озоностойкость.

Благодаря высокой стойкости к действию масел и других агрессивных агентов БНК нашли широкое применение для изготовления различных маслобензостойкой РТИ - прокладок, рукавов, сальников. Каучуки используются для производства изоляционных и электропроводящих резин, каблучков и подошв обуви, эбонитов.

ХЛОРОПРЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

Получение. Типы выпускаемых каучуков. Строение.

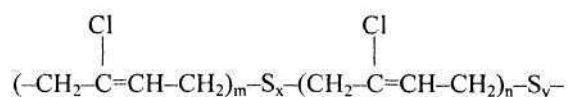
ХПК получают эмульсионной полимеризацией хлоропрена под влиянием инициаторов (органических и неорганических перекисей, солей металлов переменной валентности и др. окислительно-восстановительных систем) по свободно-радикальному механизму при температуре от 10 до 40 °С.

Оптимальной температурой полимеризации для основных марок каучука является 40 °С. При пониженной температуре (до 10 °С) полимеризации получают в основном клеевые марки хлоропреновых каучуков.

Синтез производят обязательно в присутствии регуляторов молекулярной структуры (степени разветвленности, сшитости) и молекулярной массы.

Многочисленные разновидности ХПК по их строению и особенностям свойств можно разделить на следующие группы:

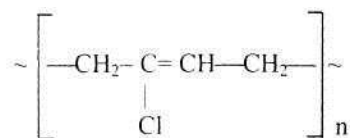
- к первой группе относятся ХПК, получаемые в присутствии элементарной серы. В этом случае элементарная сера, используемая как регулятор полимеризации, входит в молекулярную цепь каучука.



где n и m равны 80-110, а x и y - от 2 до 6.

Как правило, при получении ХПК серного регулирования (наириты СР) совместно с серой используются тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д) или тетроэтилтиурамдисульфид (тиурам Е).

- ко второй группе относятся ХПК, регулируемые в процессе полимеризации меркаптанами



ХПК меркаптанового регулирования (наириты П) имеют более регулярное строение, чем наириты СР, а поэтому они в большей степени склонны к кристаллизации;

- к третьей группе относятся ХПК, которые получают в присутствии комбинированного регулирования процесса полимеризации (меркаптаны в сочетании с серой).

ХПК комбинированного регулирования (наириты КР) занимают по комплексу свойств промежуточное положение между наиритами СР и наиритами П.

Основными элементами молекулярной структуры ПХ являются транс-1,4 звенья (85-92 %); цис-1,4 звенья содержатся в количестве 7-12 %, 1,2-звеньев - 4,4 % и 3,4-звеньев 1 %.

Структура полихлоропрена, полученного при +40°C

	Содержание, %
1-4 транс	85-87
1-4-цис	10-13
1,2 и 3,4	1-2

Понижение температуры полимеризации увеличивает регулярность полимера.

ХПК в процессе полимеризации могут быть заправлены окрашивающим или не изменяющим окраску каучука противостарителем (стабилизатором).

Выпускаются сополимеры хлоропрена со стиролом, акрилонитрилом, 2,3-дихлорбутадиеном и др. сополимерами, количество которых в каучуках может достигать 5-30 %. В латексах хлоропренового каучука в качестве сомономеров используют также метилметакрилат и метакриловую кислоту.

Физико-химические свойства

Высокая регулярность структуры полимера обуславливает его кристаллизуемость при температуре хранения 10-20 °С и при небольших степенях растяжения (200-300%). В сополимерах хлоропрена с изопреном и другими мономерами регулярность структуры нарушена, вследствие чего кристаллизация замедляется. Молекулярная масса 100-500 тыс. (преимущественно 200 тыс.) при широком ММР, плотность 1200-1250 кг/м³. Содержание хлора в ХПК 36-37% масс. Температура стеклования от -40 до -

45 °С. ХПК растворимы в ароматических и хлорсодержащих ароматических растворителях, в смеси бензина с этилацетатом и некоторых других, но не растворяется в спиртах, неорганических кислотах и щелочах.

ХПК имеют высокую газонепроницаемость, которая в 2-3- раза выше газонепроницаемости НК.

Полихлоропрены, несмотря на высокую неопределенность, отличаются высокой химической стойкостью и стойкостью к различным видам старения. Это связано с тем, что электроотрицательный атом хлора, находящийся около атома углерода, имеющего двойную связь, оттягивает электронное облако π -связи, уменьшая тем самым электронную плотность двойной связи, что приводит к снижению реакционной способности последней. При этом сам атом хлора теряет подвижность и реакционную способность. Активным остается хлор (аллильный хлор) в звеньях, присоединенных в положении 1,2 и 3,4, способный отщепляться при повышенных температурах, особенно в присутствии оксидов металлов. Образование аллильного хлора обуславливается реакцией изомеризации в звеньях 1,2.

Отмечают, что химические реакции ускоряются при увеличении содержания в полихлоропренах 1,2-звеньев и зачастую химические процессы идут с их участием.

Наличие хлора в полихлоропрене придает ему негорючесть, а полярность полимера – стойкость к набуханию в алифатических углеводородах и высокую адгезию к металлам.

Торговые марки

Основными зарубежными производителями хлоропреновых каучуков являются в США фирма «Дюпон», выпускающая ПХ широкого ассортимента под торговым наименованием «неопрены», и фирма «Петро-Текс» - петротекс-неопрены; в Германии фирма «Байер» - байпрены; во Франции фирма «Дистюжилль» - бутахлоры; в Японии фирмы «Денка Кагаку Когё» - денка-хлоропрены, «Тойе Сода» - скайпрены и «Сёва-неопрен» - неопрены; в Армении - наириты.

Полихлоропрены, выпускаемые Ереванским заводом СК (Армения), имеют торговую марку Наирит (древнее название Армении - Наири), получают в виде брикетов. К слову Наирит присоединяют буквы и числа. Буквы обозначают регулятор полимеризации, а именно: СР, НТ - серное регулирование, каучуки общего назначения; П, НП - регулятор меркаптаны, имеют повышенную кристаллизуемость, не содержат серу; КР - каучуки комбинированного регулирования - серой, тиурамом и меркаптанами. Числа от 30 до 100 и более обозначают вязкость по Муни при 100 °С,

По лицензии фирмы Дюпон (США) выпускают Наириты гранулированные (размер гранул примерно 40x25x8 мм). Торговая марка этих каучуков содержит букву Д, например, Наирит-50ДСР, Наириты ДП, ДВ, ДМ

Основной маркой среди наиритов является наирит КР, регулированный комбинированно серой и тиурамом. Выпускается также наириты СР серного регулирования и наириты П, ПНК и ПС меркаптанового регулирования. Наирит ПНК рекомендуется для получения низкомолекулярных резин с высоким сопротивлением накоплению остаточной деформации при сжатии. Для получения изделий с повышенной морозостойкостью разработан наирит М, наполненный на стадии латекса дибутилсебацатом. Наирит М - каучук серного регулирования, с улучшенной обрабатываемостью. Недостатком этой марки каучука является выпотевание ДБС при воздействии высоких температур и вымывание его при работе изделий в среде растворителей.

Повышение морозостойкости резин на основе ХПК достигают за счет использования наирита МП, получаемого прививкой на полибутадиен хлоропрена и дихлорбутадиена. Температура хрупкости резин на его основе достигает $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при использовании наирита МЭ, наполненного диаллилфталатом, морозостойкость вулканизатов даже после старения ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 сут.) составляет $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$. Морозостойкость резин на основе ПХП возможно повысить, используя каучуки с высокой молекулярной массой (неопрены WHV, WD, наирит ПВМ и др.), что позволяет получать резиновые смеси с большим содержанием наполнителей и пластификаторов.

Наирит ПС - сополимерный хлоропреновый каучук с улучшенными технологическими свойствами и малой усадкой предназначен для изготовления резинотехнических изделий сложного профиля.

К группе поперечносшитых каучуков относятся следующие марки наиритов: ВС, КРПС, КРВС, ПНКПС и НППС. Отличительной особенностью таких каучуков является образование на стадии латекса пространственно сшитой структуры в отдельных микрообъемах эластомера. При этом используются как химические, так и физические способы структурирования. В качестве сшивающих агентов применяются вещества, содержащие реакционноспособные полифункциональные группы (дивинилбензол, диизопренилбензол и т.д.).

Эти каучуки целесообразно применять в комбинациях с обычными эластомерами для производства РТИ, к которым не предъявляются повышенные требования по динамической выносливости. Особый интерес представляет применение поперечносшитых ПХ в рецептуре резиновых смесей для изготовления рукавных масло- и теплостойких изделий, а также для шприцевания изделий сложной конфигурации, работающих в условиях статического сжатия. Использование этих каучуков значительно увеличивает каркасность и улучшает внешний вид полуфабрикатов, на 15-20 % повышает скорость шприцевания, стабилизирует технологическое поведение резиновых смесей, геометрические размеры шприцованных заготовок и исключает применение льняного фактиса.

Наириты КРНК, ЖИТ и неопрен GT серного регулирования. Наирит КРНК отличается повышенной стабильностью и стандартностью свойств. Неопрен GT имеет низкую склонность к кристаллизации. Наирит ЖНТ

предназначен для изготовления концентрированных растворов каучука или резиновой смеси на его основе.

Технологические свойства

При хранении хлоропренового каучука происходит его кристаллизация и затвердевание. Для устранения этого явления каучук перед смешиванием обычно разогревается. Поскольку в каучуках серного регулирования при хранении происходят процессы структурирования, такие каучуки перед смешиванием должны подвергаться предварительной пластикации. Тиазолы и гуанидины способствуют ускорению пластикации.

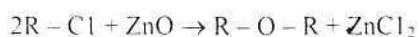
В связи с повышенной чувствительностью полихлоропрена к тепловым обработкам, необходимо максимальное охлаждение оборудования при смешении. Температура смешения не должна превышать 120 °С. Хлоропреновые каучуки характеризуются в основном хорошими технологическими свойствами и вполне удовлетворительно перерабатываются на обычном оборудовании. Свежеприготовленные резиновые смеси обладают хорошей клейкостью, которая при хранении понижается в результате кристаллизации каучука. Переработку полихлоропренов рекомендуют производить при температурах 50-90 °С

Хлоропреновые каучуки хорошо совмещаются со многими полярными и неполярными каучуками, придавая смесям повышенную озоно- и атмосферостойкость.

Вулканизация

Вулканизирующими агентами для каучуков серного регулирования в основном являются различные оксиды металлов, из которых наибольшее распространение получила комбинация оксида цинка и (2-5 мас.ч.) и оксида магния (2-10 мас.ч.).

При взаимодействии оксида цинка с атомами хлора, находящимися в мономерных звеньях, присоединенных в положение 1,2, может происходить образование поперечных связей.



Роль оксида цинка и магния при вулканизации хлоропренового каучука очень сложная. Оксид цинка может взаимодействовать с полярными группами полимера, образуя слабые связи на поверхности частиц: образующийся хлорид цинка ускоряет отщепление хлористого водорода от молекул полимера, а так же стабилизирует образование -С-С- связей, являясь катализатором реакций типа Фриделя-Крафтса. Хлорид цинка способен образовывать достаточно прочные координационные связи с атомами хлора в полихлоропрене.

Оксид магния замедляет процесс структурирования в присутствии оксида цинка, реагируя в первую очередь с подвижными атомами хлора и отщепившимся хлористым водородом, препятствуя образованию хлорида цинка и обеспечивая образование наибольшего относительного содержания связей –С–О–С–.

Каучуки меркаптанового регулирования требуют применения специальных ускорителей вулканизации, из которых наибольшее распространение получил 2-меркаптоимидазолин (этилентиомочевина) и др. Для них применяются так же обычные вулканизирующие группы (сера с ускорителями) используемые при вулканизации ненасыщенных каучуков. Все хлоропреновые каучуки вулканизируются органическими пероксидами, полиамидами, синтетическими смолами (алкилфенолформальдегидными, эпоксидными), некоторыми хлоридами металлов. Вулканизацию ХПК проводят при температуре 143-190 °С.

Рецептуры стандартных резиновых смесей.

	Полихлоропрен, регулированный	
	серой	меркаптанами
Каучук	100,0	100,0
Оксид магния	7,6	4,0
Оксид цинка	5,0	5,0
Сера	-	1,0
Тетраметилтиурамдисульфид	-	1,0
Дифенилгуанидин	-	1,0

Свойства вулканизатов и применение

Усиливающие наполнители не увеличивают прочности вулканизатов на основе полихлоропрена, но они широко используются для улучшения технологических свойств, повышения масло- и теплостойкости, напряжений при удлинении, твердости, сопротивления истиранию или придания резинам специфических свойств.

ХПК широко применяются в производстве клиновых ремней, рукавов, конвейерных лент, масло-, бензо-, озоностойких РТИ, амортизаторов, уплотнительных прокладок, прорезиненных тканей, электроизоляционных и других изделий с высокими прочностными показателями. При выборе типа хлоропренового каучука для изготовления резин, предназначенных для эксплуатации в конкретных условиях, необходимо, прежде всего, учитывать его склонность к кристаллизации, величину молекулярной массы, тип стабилизатора и другие факторы.

Для получения резин с повышенной теплостойкостью в свободном и напряженном состоянии следует использовать ХПК меркаптанового регулирования, резин с высокой усталостной выносливостью – ХПК серного регулирования. ХПК, регулированные серой, применяются главным образом, в тех областях, где уделяется особое внимание таким свойствам, как

конфекционная клейкость, адгезия к текстильным волокнам, прочность при раздире и повторных изгибах (клиновые ремни, конвейерные ленты).

Важное значение имеет применение хлоропреновых каучуков для производства клеев, обусловленное способностью ХПК к кристаллизации. Довольно значительное количество полихлоропренов применяют в виде клеев типа 88 -для общего пользования, а клей Рапид на основе сильно кристаллизующихся каучуков используют в обувной промышленности. Латексы используют для изготовления различных тонкостенных изделий.

Недостатками ХПК является их высокая плотность, недостаточная морозостойкость, невысокая теплостойкость.

АКРИЛАТНЫЕ КАУЧУКИ, ЭПИХЛОРГИДРИНОВЫЕ КАУЧУКИ (СКЭХГ), ПРОПИЛЕНОКСИДНЫЙ КАУЧУК (СКПО): получение, физико-химические свойства. Технологические свойства резиновых смесей и вулканизация. Применение вулканизатов.

Акрилатные каучуки

Получение. Строение. Физико-химические свойства

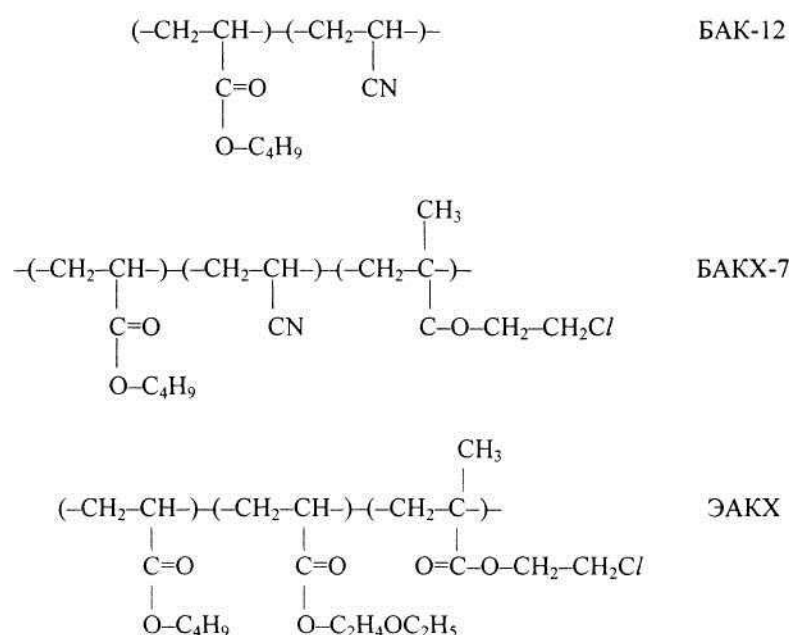
Акрилатные или акриловые каучуки (АК) представляют собой двойные или тройные сополимеры некоторых эфиров акриловой или метакриловой кислот (например, бутилакрилата, этилакрилата) с нитрилом акриловой кислоты. Сополимеризацию проводят в водных эмульсиях, получают аморфный полимер с полностью насыщенной основной цепью и статистическим распределением мономерных единиц. Эмульсионную сополимеризацию проводят при температурах от 5 до 90 °С.

Выпускаются следующие сополимеры бутилакрилата с акрилонитрилом в соотношении 88:12 под торговой маркой БАК-12; бутилакрилата, нитрилакриловой кислоты (9-12 % мол.) и β-хлорэтилметакрилата (5-7 %) под торговой маркой БАКХ-7; этилакрилата, этоксиэтилакрилата и β -хлорметакрилата в соотношении 63:32:5 под торговой маркой ЭАКХ. В обозначениях акрилатного каучука БАК-12 число обозначает процентное содержание акрилонитрила; БАКХ-7 -количество (β -хлорэтилметакрилата. ЭАКХ означает тройной сополимер.

Распределение сомономеров в цепи статистическое. Вязкость АК по Муни при 100°С – 25-60 усл.ед., плотность 1020-1050 кг/м³. Температура стеклования от -12 до -43°С (для БАК-12 – от -31 до - 35°С).

АК термопластичны, гигроскопичны, стойки к действию кислорода и озона воздуха, света, имеют высокую теплостойкость, маслбензостойкость. АК характеризуются также высокой газонепроницаемостью, высокими адгезионными свойствами и хорошими диэлектрическими свойствами. АК, являясь полимерами нерегулярного строения, не способны кристаллизоваться при растяжении и охлаждении

Ввиду полной «предельности» каучуки длительно работоспособны при 150° С и кратковременно - при 200° С. По этому показателю они уступают фтор- и силоксановым каучукам, но превосходят БНК и др.



Подвержены гидролизу в перегретой, горячей воде, паре; не рекомендуются применять в кислотах, хлорированных углеводородах, диэфирах.

Технологические свойства. Вулканизация.

Каучуки нетехнологичны ввиду сильного прилипания к оборудованию до ввода наполнителей. Смеси готовят в резиносмесителях и на вальцах при интенсивном охлаждении смесительного и др. технологического оборудования, поддерживая температуру смеси на уровне 70-90 °С.

В рецептурах акрилатных каучуков используют преимущественно щелочные наполнители - печные среднедисперсные (около 75 м²/г) виды техуглерода, щелочного типа белые сажи, мел, тальк и др. Активные наполнители придают резинам износостойкость, повышают сопротивление раздиру; неактивные - увеличивают теплостойкость и сопротивление действию света и озона.

Мягчители и пластификаторы (сложноэфирного типа) не рекомендуют для получения термостойких резин из-за улетучивания при эксплуатации изделия.

Из-за насыщенности основных цепей АК не способны вулканизоваться серой, их вулканизируют органическими пероксидами, дисульфидами. Вулканизация осуществляется по радикальному механизму. Иногда применяют ди- и полиамиды в сочетании с серой, алкилфенолформальдегидные смолы в сочетании с некоторыми хлоридами металлов, гидрооксиды и оксиды металлов. Вулканизацию смесей проводят при 150°С., время 30-80 мин. Охлаждение изделий осуществляется под

давлением в пресс-формах. При использовании в качестве вулканизирующих агентов солей жирных кислот, проводится термостатирование при 150-200°C в течение 2-24 ч.

Смеси с аминами хранятся не более 1-2 дней, с пероксидами и смолами могут храниться длительное время.

Свойства вулканизатов

Вулканизаты имеют низкие физико-механические показатели при обычных условиях (f_p до 10 МПа при ϵ_p до 400 %; неэластичны - 5 % эластичность и т.д.), но при повышенных температурах в агрессивных средах сохраняют и даже несколько увеличивают прочность.

Резины хорошо привулканизовываются к различным материалам - металлам, текстилю и пр.

Изделия на основе акрилатных каучуков применяют в основном в автомобилестроении, системах двигателей внутреннего сгорания в виде уплотнителей, прокладок, трубок и пр. деталей работающих в нефтепродуктах при повышенных температурах.

Их используют для обкладки цистерн и бензобаков, кабелей, в качестве адгезивов к металлам, стеклу, тканям.

АК применяются для изготовления уплотнителей и прокладочных деталей, рукавов и других РТИ, работающих в контакте с маслами при высоких температурах. Недостатки: низкая эластичность и морозостойкость, высокая адгезия к металлу пресс-форм при вулканизации.

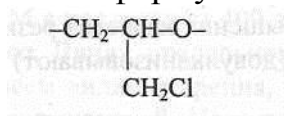
ЭПИХЛОРГИДРИНОВЫЕ КАУЧУКИ

Получение. Строение. Физико-химические свойства.

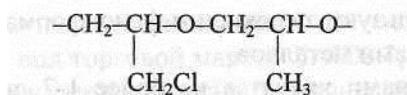
Получают растворной полимеризацией эпихлоргидрина или его сополимеризацией с окисью пропилена (обычно эквимольной 50:50 % мол.). Полимеры имеют линейное строение и благодаря гетероцепным связям основные цепи обладают высокой гибкостью при достаточно высокой полярности каучуков в целом.

Выпускаются следующие полимеры:

СКЭХГ-100 - на основе 100 % эпихлоргидрина. Количество связанного хлора равно 38 %. Вязкость по Му ни при 100 °С составляет 35-75 ед.; химическая формула



СКЭХГ-200-на основе эквимольного сополимера. Содержание связанного хлора составляет 26 %. Вязкость по Му ни равна 60-90 ед. Оба полимера относятся к эпоксидным каучукам, химическая формула



По сравнению с резинами из БНК и полихлоропренами они более озono-, атмосферо-, термостойки (до 135 °С). Высокое содержание хлора делает резины негорючими, но в то же время его атомы снижают химическую стойкость этих каучуков к некоторым реагентам.

Каучуки аморфны при охлаждении и растяжении. Температура стеклования гомополимера равна -28 °С, сополимера -45 °С. Они более газонепроницаемы, чем бутилкаучук. Устойчивы к действию нефтепродуктов, неполярных растворителей, но растворимы в ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах.

Технологические свойства. Вулканизация

Каучуки довольно хорошо смешиваются с ингредиентами, их смеси обладают удовлетворительными технологическими свойствами. Смеси клейки, имеют малую усадку, но при переработке (особенно в ходе вулканизации) из композиций выделяется хлористый водород, корродирующий оборудование и нарушающий экологию производства. В качестве акцепторов HCl в рецепты вводят дикарбоновые кислоты, нафто-, бензохиноны, гидроксиды и карбонаты металлов (свинца).

Термостабилизаторами эпихлоргидринов являются карбоматы металлов, имидазолы и пр. Наполняют каучуки высокоактивными видами техуглерода, белой сажей, а также минеральными наполнителями - каолином, тальком. Пластифицируют каучуки сложными эфирами себаценовой, ортофталевой и адипиновой кислот.

Вулканизируют эпихлоргидриновые каучуки за счет хлорметильных групп, используя для сшивания амины, тиомочевину и ее производные, оксиды металлов, которые вводят в рецептуру и как акцепторы выделяющегося хлористого водорода. Можно вулканизовать их органическими перекисями.

Вулканизируют каучуки при обычных температурах -150 °С в течение 40-60 мин. Для повышения качества резин изделия после вулканизации термостатируют (довулканизовывают) на воздухе при 150 °С до 12 час.

Свойства вулканизатов и применение

Резины из СКЭХГ превосходят таковые из полихлоропрена по маслoбензостойкости, озоностойкости и теплостойкости. По маслoбензостойкости резины на основе СКЭХГ сопоставимы с резинами из СКН-40. По водостойкости и озоностойкости они уступают лишь резинам из этиленпропиленовых каучуков. К недостаткам резин и РТИ из этих каучуков следует отнести более низкие по сравнению с резинами из полихлоропрена

морозостойкость, эластичность и динамическую выносливость. Интервал работоспособности резин на основе СКЭХГ составляет от -45 до +135 °С.

Наполненные вулканизаты достаточно прочны (f_p до 20 МПа при ϵ_p до 500 %), но неэластичны (эластичность 12-28 %), слабо выдерживают динамические нагрузки и действие пониженных температур. Однако они устойчивы ко всем видам старения, действию нефтепродуктов, работоспособны при 150° С до 1000 ч (СКЭГХ-100) или до 500 ч (СКЭГХ-200), имеют хорошую адгезию к металлам и текстильным материалам.

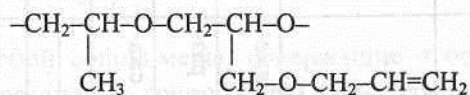
Основное использование резин на основе эпихлоргидриновых каучуков - выпуск изделий, работающих в маслах при повышенных температурах и в топливах. Из них изготавливают уплотнения, рукава, резинотканевые оболочки, покрытия.

Добавки эпихлоргидриновых каучуков к полярным и неполярным полидиенам обеспечивают последним повышение озоно-, термо-, маслостойкость резин.

ПРОПИЛЕНОКСИДНЫЙ КАУЧУК

Получение. Строение. Физико-химические свойства.

Относится к эпоксидным полимерам, получают растворной сополимеризацией пропиленоксида и аллиглицидилового эфира (2-10 % мол, чаще 2-3 % мол). Каучук торговой марки СКПО имеет следующую химическую формулу



Полимер имеет линейное строение, цепи имеют хорошую гибкость. Эфирные звенья распределены статистически.

Ввиду предельного характера основной цепи каучук устойчив ко всем видам старения, действию озона, атмосферных факторов, растворов щелочей. Нестоек к действию четыреххлористого углерода и минеральных кислот.

Каучуки кристаллизуются при растяжении, содержание кристаллической фазы может достигать 20 %. Имеет повышенную газонепроницаемость. Морозостоек, так как $T_c = -72$ °С.

Технологические свойства. Вулканизация

Каучук легко пластицируется при обработке, легко смешивается с ингредиентами, смеси имеют хорошие технологические свойства, клейки.

Наполняют обычными видами теуглерода и минеральными наполнителями. Пластифицируются сложными эфирами.

Вулканизуют пропиленоксидный каучук серой в присутствии тиурамов, добавлением тиазолов и активаторов ускорителей – цинковых белил

и стеарина. Можно сшивать их органическими пероксидами, желателно в комбинации с серой; дитиоморфолинами, диизоцианатами и др. Температура вулканизации обычно 150 °С в течение 30-40 мин.

Свойства вулканизатов и применение

Наполненные и ненаполненные резины на основе СКПО характеризуются высокими значениями прочности и относительного удлинения (у ненаполненных резин условная прочность при растяжении до 27 МПа, относительное удлинение при разрыве до 900%), эластичности, коэффициента морозостойкости при -50 и даже при -60 °С, длительной теплостойкостью до +130 °С. Эластичность по отскоку 40-60 %, динамические свойства и сопротивление раздиру близки к таковым показателям НК. Сохраняют уровень механических свойств до 100 °С. Резины работоспособны от -60 до 120 °С, устойчивы к действию нефтепродуктов.

Вследствие дороговизны используются ограниченно, преимущественно в автомобилестроении для изготовления деталей подвески, прокладок, шлангов, работающих при повышенных температурах.

Используют для получения озоно-, масло-, бензостойких покрытий, в производстве прорезиненных тканей и пр.

Физико-механические свойства резин на основе органических оксидов

Показатели	СКЭХГ	СКЭХГ-С	СКЭХГ-СТ (ОЭ+ АГЭ)	СКЭХГ-СП	СКПО	СКЭХГ-СТ (ОП+ АГЭ)
Мольный состав, %:						
ОП	-	-	-	43-59	95-98	70-30
ЭХГ	100	50	47,5-49	57-41	-	26-28
ОЭ	-	50	47,5-49	-	-	-
АГЭ	-	-	-	2-5	2-5	2-5
Условная прочность при растяжении, МПа	14,3-17,5	12,0-17,0	18,0-20,0	13,0-15,0	14,0-18,0	14,0-19,5
Относительное удлинение при разрыве, %	300-330	350-420	380-490	250-450	300-500	360-410
Остаточная деформация после сжатия ($\epsilon=20\%$, 100°С, 24 ч), %	18	20	20-22	21	20-25	20-22
Эластичность по отскоку, %	10-11	21-22	17-20	18	33-39	16-21
Твердость по Шору А, усл. ед.	80-81	76	73-75	77	62-75	75
Температура хрупкости, °С	17-18	36-42	38-42	-	60-70	-
Козф. морозостойкости при -35°С	-	0,23	0,25-0,30	0,28	0,70-0,72	0,30-0,35
Степень набухания (20°С, 24 ч), % в смеси изооктан-толуол (70:30 об.)	7,0	9,0-9,5	9,0	21,2	40,0-50,0	17,0-20,0

ОП – оксид пропилена

ЭХГ – эпихлоргидрин

ОЭ – оксид этилена

АГЭ – аллиглицидиловый эфир

УРЕТАНОВЫЕ КАУЧУКИ (СКУ): литьевые и вальцуемые. Получение, строение. Свойства композиций и вулканизатов, применение.

Получение, состав и химическое строение

Современное производство резиновых изделий, основанное главным образом на переработке высокомолекулярных твердых каучуков, характеризуется многостадийностью, высокой энергоемкостью, большими затратами труда, что связано с необходимостью переработки высоковязких многокомпонентных систем.

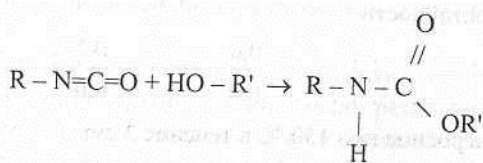
Одним из возможных путей совершенствования производства некоторых изделий является применение жидких каучуков - олигомеров, т.е. полимеров с молекулярной массой, приближающейся по значению к молекулярной массе сегмента макромолекулы. При такой молекулярной массе олигомеры не проявляют высокоэластических свойств и имеют сравнительно невысокую вязкость. Реакционноспособные олигомеры позволяют совместить в одной операции процессы получения высокомолекулярного эластомерного материала с изготовлением изделия без применения высоких давлений, например, реакционным, свободным литьем.

Наибольший интерес представляют олигомеры, содержащие активные концевые функциональные группы. Наличие таких функциональных групп позволяет увеличить молекулярную массу полимера при помощи специальных структурирующих агентов и осуществить их сшивание с образованием пространственной структуры с регулярным расположением поперечных связей и отсутствием неактивной части сетки.

Такие олигомеры широко применяются при синтезе эластичных полиуретанов.

Уретановые эластомеры получают обычно путем взаимодействия простых или сложных полиэфиров с молекулярной массой, равной 1000 - 5000, содержащих концевые гидроксильные группы, с диизоцианатами. Свойства полиуретанов зависят от строения и свойств исходных материалов.

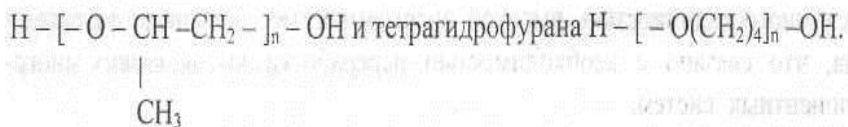
Основной химической реакцией при получении полиуретанов является взаимодействие гидроксильных и изоцианатных групп, которое происходит с высокой скоростью по схеме:



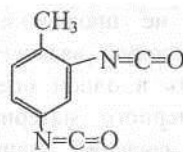
Сложные полиэфиры с концевыми гидроксильными группами получают поликонденсацией двухосновных кислот (например, адипиновой) и гликолей (например, этиленгликоля, пропиленгликоля или их смесей) с не-

большим избытком гликоля. Это легкоплавкие твердые вещества или жидкости с вязкостью при 75°C от 400 до 1200 мПа·с.

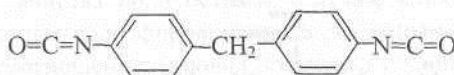
Из простых полиэфиров наибольший интерес для производства уретановых эластомеров представляют полимеры оксида пропилена



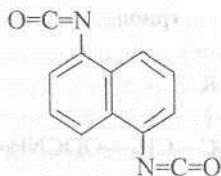
Это - жидкости с вязкостью, равной при 25°C 300 - 500 мПа·с. Из диизоцианатов наибольшее применение находят:



2,4-толуилендиизоцианат

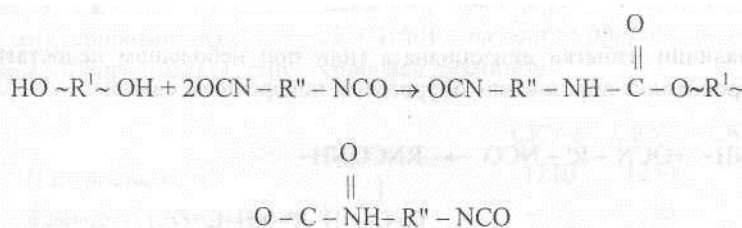


4,4-дифенилметандиизоцианат

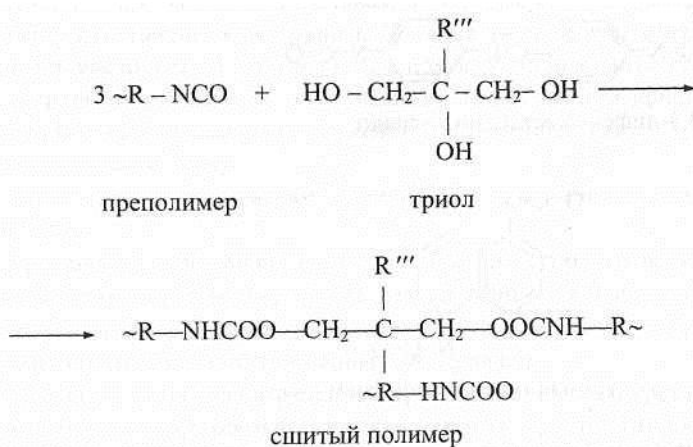


1,5-нафтилендиизоцианат

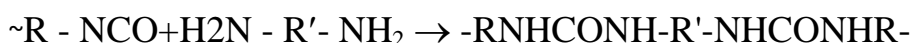
Синтез уретановых эластомеров может быть осуществлен как одностадийным, так и двухстадийным способом, причем последний находит наибольшее распространение. По этому способу на первой стадии синтеза при молярном соотношении диизоцианат: олигоэфир >2 образуются низкомолекулярные полимеры с высокорекреакционноспособными изоцианатными группами, так называемые преполимеры (или форполимеры):



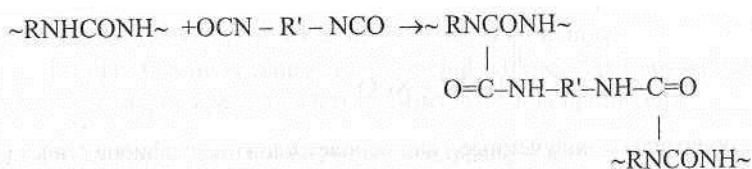
Такие полимеры, полученные на основе сложных эфиров, нестабильны при хранении и должны быть быстро подвергнуты вулканизации (отверждению). Однако их можно стабилизировать, вводя кислые агенты. Преполимеры на основе простых полиэфиров при хранении более стабильны. Из-за относительно малой стойкости преполимеров их удобнее получать на предприятиях, изготавливающих изделия. Из преполимеров могут быть получены эластичные изделия методом литья. Они могут быть отверждены на второй стадии синтеза введением низкомолекулярных триолов (например, глицерина, триметилпропана и др.) или при наличии избытка в преполимере диизоцианата - диаминами. При введении триола в преполимер происходит одновременно удлинение цепи и образование пространственной структуры:



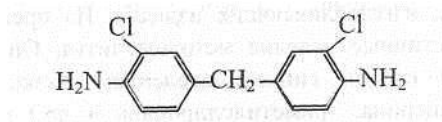
При отверждении преполимеров диаминами процесс осуществляется в две стадии: сначала происходит удлинение цепи с образованием мочевиновых связей



При наличии избытка диизоцианата (или при небольшом недостатке диамина) происходит образование биуретовых поперечных связей



Из диаминов наибольшее распространение для отверждения преполимеров получил 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан



Одностадийный способ заключается в одновременном смешении всех компонентов системы (полиэфира, диизоцианата, отвердителя) с последующим их отверждением.

Литьевые каучуки получают вначале как жидкие предполимеры с молекулярной массой несколько тысяч, а затем в них добавляют отвердители (сшивающие агенты) - триолы типа глицерина или диамины; далее заливают получившуюся композицию (обычно ненаполненную) в формы и структурируют (вулканизуют) при 100-120° С.

Вальцевые каучуки представляют собой твердые полимеры линейного строения предельные и непердельные, имеющие молекулярную массу 20-50 тыс. Они по свойствам и методам переработки сходны с обычными техническими каучуками.

Аналогичным образом получают *термоэластопласты* на основе полиуретанов, которые в технологии резины используются ограниченно, их перерабатывают как пластмассы.

Физико-химические свойства

На свойства полиуретанов большое влияние оказывают природа и М применяемых полиэфиров, природа диизоцианатов и структурирующих агентов, их соотношение, условия получения и многие другие факторы. Материалы, полученные двухстадийным способом, имеют лучшие свойства. Наполнители плохо диспергируются в жидких полиуретанах, нарушают процесс отверждения и снижают прочностные свойства, поэтому при производстве изделий из литьевых полиуретанов они не применяются.

Большая регулярность молекулярных цепей определяет склонность полиуретанов к кристаллизации, а высокая полярность элементов, составляющих молекулярные цепи, определяет высокое межмолекулярное взаимодействие между ними. Полиуретаны на основе простых полиэфиров обладают меньшей склонностью к кристаллизации. Некоторые полиуретаны (кроме литьевых) могут кристаллизоваться на 2-4 %, поэтому обладают повышенными физико-механическими показателями. T_c их колеблется в пределах от -30 до -55 °С, $T_{хр}^{==}$ -35÷-75 °С. Каучуки газонепроницаемы, устойчивы к действию нефтепродуктов, неполярных растворителей. Набухают и растворяются в ароматических и полярных растворителях. Параметры растворимости полиуретанов в зависимости от их структуры колеблются от 20 до 25 (МДж/м³)^{1/2}.

Основной недостаток полиуретанов это склонность к гидролизу: при температуре ниже 50°С вода пластифицирует их, а выше 60°С - сложноэфирные каучуки деструктируются, а полиуретаны на основе простых

эфиров работоспособны до 80-100 °С. Ускоряют гидролиз кислоты, щелочи, ускорители вулканизации. Каучуки стойки к действию озона, кислорода, УФ-лучей, ионизирующей радиации. Выше 200 °С они могут разлагаться, выделяя токсичные изоцианиты. При умеренных температурах полиуретаны физиологически инертны.

Торговые марки

Полиуретаны синтезируют на основе сложных и простых эфиров, предельных и непредельных углеводородов. Торговая марка состоит из букв СКУ - синтетический каучук уретановый; и чисел в сочетании с буквами (или без них): СКУ-8 и СКУ-8ПГ - насыщенные вальцуемые каучуки на основе сложных полиэфиров; СКУ-50 - ненасыщенный вальцуемый сложноэфирный эластомер; СКУ-ПФ - ненасыщенный вальцуемый каучук на основе простого эфира; СКУ-7 - литьевой сложноэфирный насыщенный каучук, ему аналогичен полимер СКУ-6; СКУ-ПФЛ - литьевой насыщенный каучук на основе простого эфира, ему аналогичен полимер СКУ-8.

Технологические свойства. Вулканизация

Вальцуемые каучуки имеют повышенную (до 150 ед.) вязкость по Муни, что вызывает затруднение при переработке. Для улучшения технологических свойств в них добавляют сложноэфирные пластификаторы, жидкие бутадиеновые и бутадиен-нитрильные каучуки и приготовление смесей ведут в основном на вальцах или в резиносмесителях с небольшим объемом камеры. При изготовлении и переработке смесей на основе вальцуемых полиуретанов необходимо значительное охлаждение оборудования.

Композиции, содержащие оптимальное соотношение ингредиентов достаточно хорошо перерабатывается на обычном оборудовании заводов РТИ. Наполняют полиуретаны различными видами техуглерода и светлыми (минеральными) порошками - белой сажей, двуокисью титана, мелом и пр. Полиуретаны на основе простых эфиров в ненаполненном виде имеют низкую прочность; в сложноэфирных каучуках наполнители слабо влияют на прочность резин, но повышают сопротивление раздиру, жесткость и износостойкость вулканизатов.

Вулканизуют насыщенные полиуретаны органическими пероксидами, диизоцианатами, фенолформальдегидными смолами или их комбинациями. Ненасыщенные каучуки сшивают серой (совместно с органическими ускорителями и активаторами), а также различными органическими пероксидами и диизоцианатами.

Изготовление изделий предпочтительнее прессовой вулканизацией, хотя резиновые смеси на основе полиуретанов можно перерабатывать неформовыми способами. Температура вулканизации сложноэфирных каучуков может достигать 190 °С, а полимеры на основе простых эфиров вулканизируют при температурах не выше 150 °С.

Литьевые полиуретаны перерабатывают в изделия в одну или в две стадии: получением предполимеров, которые затем в смеси со сшивающими агентами заливают в формы и отверждают при 100-140°C в одну или в две стадии.

Наполнители плохо диспергируются в жидких каучуках, нарушают процесс отверждения и ухудшают свойства резин, поэтому в рецептах литьевых каучуков практически не используются.

Литьевые полиуретаны наиболее эффективны при изготовлении крупногабаритных изделий - монолитных шин, бамперов, подушек в кузнечно-штамповом оборудовании.

Свойства резин

Резины из СКУ характеризуются высокой прочностью, эластичностью, высокой твердостью, сопротивлением к действию неполярных растворителей, высокой газонепроницаемостью (приближается к газонепроницаемости БК), а так же **самой высокой износостойкостью**. Износостойкость уретановых вулканизатов в несколько раз превышает износостойкость на основе других каучуков.

Важной особенностью СКУ является высокая стойкость к тепловому старению, но до температуры 100°C. При этой температуре резины из СКУ практически не меняют механические свойства. Такие вулканизаты из СКУ обладают высокой атмосферостойкостью, радиационной и вибростойкостью.

Стойкость к тепловому старению у вулканизатов из вальцованных СКУ несколько выше из-за наличия в их структуре более прочных поперечных связей в сравнении с поперечными связями у литьевых СКУ:

Недостатки:

- высокая стоимость СКУ (после стоимости акриловых и силоксановых каучуков);
- низкая морозостойкость резин из СКУ, получаемых поликонденсацией сложных полиэфиров с диазоцианатами;
- низкая температуростойкость (100°C);
- склонность к гидролизу;
- повышенное теплообразование при действии многократных деформаций.

Технологический недостаток: несовместимость с другими каучуками, что определяется неспособностью их совулканизации с другими каучуками.

Вулканизаты из уретановых каучуков исключительно износостойки, прочны (условная прочность при растяжении до 35 МПа, относительное удлинение при разрыве до 550 %), сравнительно морозостойки. Однако они имеют низкие коэффициенты трения (что иногда полезно на практике), низкую эластичность, неудовлетворительные динамические свойства.

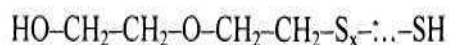
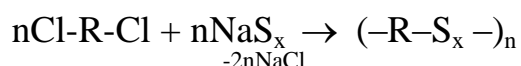
Наиболее применимы в мировой практике литьевые полиуретаны, из которых изготавливают как крупногабаритные изделия, так и тонкие покрытия. Их применяют для производства массивных шин, защиты

металлов от износа полиуретановыми покрытиями в горнодобывающей, угольной, обогатительной отраслях промышленности. Покрытия валов, лопастей вертолетов, винтов самолетов и судов, роликов качения и пр. резиной из литевых и вальцуемых полиуретанов продляет срок эксплуатации изделий в транспортных средствах, станках, машинах. Их используют как уплотнители, прокладки, манжеты, прижимные ролики, подошву обуви, накладки каблучков и др. износо-, масло-, бензостойкие изделия, например, в звукозаписывающей и звуковоспроизводящей (магнитофоны) технике.

Более широкому применению СКУ препятствуют отмеченные недостатки, среди которых высокая стоимость, причем стоимость вальцуемых СКУ примерно в 1,5 раза выше, чем стоимость литевых.

ПОЛИСУЛЬФИДНЫЕ КАУЧУКИ. Получение. Строение. Типы каучуков. Физико-химическая характеристика

Полисульфидные каучуки (**тиоколы**) являются продуктами поликонденсации алифатических дигалогенизированных углеводородов, эфиров и других соединений с полисульфидами щелочных металлов (обычно с полисульфидом натрия)



В результате поликонденсации получают полимеры с активными концевыми функциональными группами. В качестве дигалогенпроизводных мономеров могут использовать: дихлорэтан, дихлорпропан, β, β' -дихлордиэтиловый эфир и др.

Получаемые каучуки отличаются строением мономерного звена, степенью полисульфидности (2 или 4), содержанием серы (37-85 мол.%) и молекулярной массой.

Каучуки подразделяют на две основные группы - полисульфиды и политетрасульфиды. Макромолекулы имеют линейное строение, содержат 40 - 80 % мас. серы и выпускаются в твердом (блочном) и жидком виде. Твердые тиоколы имеют молекулярную массу 200-500 тыс., жидкие – 1000 - 4000.

Из твердых тиоколов широко применяется, например тиокол ДА, получаемый из β, β' -дихлордиэтилового эфира:

В процессе получения тиокола ДА на концах макромолекул образуются главным образом гидроксильные группы.

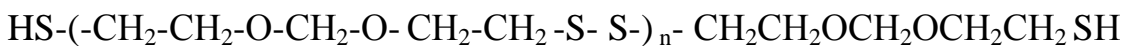
Большая часть синтезируемых полисульфидных каучуков относится к жидким полимерам, наряду с которыми в промышленности используют

водные дисперсии тиоколов с содержанием 50-60 % сухого остатка, имеющего около 68 % серы.

В промышленности выпускают некоторые количества сополимерных тиоколов, получаемые синтезом двух галоидпроизводных с полисульфидами металлов.

Жидкие тиоколы получают деструкцией твердых каучуков.

Строение жидкого тиокола:



Жидкие тиоколы (НВБ2, ФС-1,0; ФС-0,5; и др.) являются продуктами химической деструкции твердых тиоколов. В частности, жидкие тиоколы в основном получают поликонденсацией β, β' - дихлордиэтилформаль, полисульфида натрия и трифункционального галогенида (например, трихлорпропана в количестве 0,5-2,0 мас.%, играющего роль структурирующего агента) с последующим расщеплением высокомолекулярного сшитого тиокола по ди- или тетрасульфидным связям гидросульфидом натрия. Жидкий тиокол осаждается из водной дисперсии минеральной кислотой, при этом концевые меркаптидные группы -SNa переходят в меркаптановые группы -SH .

В линейных молекулах тиоколов отсутствует строгое чередование элементов цепи, что приводит к затруднению процесса кристаллизации. Как правило эти каучуки аморфны. Каучуки могут кристаллизоваться при растяжении.

Благодаря большому содержанию серы, тиоколы являются полярными каучуками, что обеспечивает им высокую масло- и бензостойкость, а так же стойкость к другим неполярным растворителям. Твердые виды не растворяются ни в одном растворителе, поэтому даже их молекулярную массу определяют расчетным путем - по количеству деструктирующего агента, требуемого для получения жидкого тиокола.

Вследствие полной насыщенности макромолекул каучуки очень устойчивы ко всем видам старения, свето-, погодостойки, не взаимодействуют с растворами щелочей, но разрушаются в 10 % соляной, азотной и 50 % серной кислотах. Кислородные группы в составе макромолекулы ограничивают работу тиоколов до 150°C, так как при более высоких температурах макромолекулы гидролизуются, каучук теряет массу и эластичность.

Полисульфидные каучуки характеризуются самой высокой газонепроницаемостью, превосходя по этому свойству бутилкаучук, и высокой водостойкостью.

Некоторые характеристики тиоколов

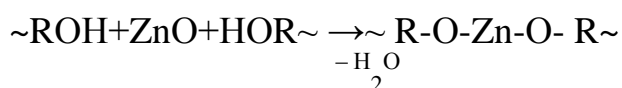
Наименование показателя	Тип тиоколов	
	жидкий	Твердый
Плотность, кг/м ³	1100-1310	1270-1600
Молекулярная масса	500-7500	200-500 тыс.
Температура стеклования, °C	-56	-43

Переработка твердых тиоколов. Свойства вулканизатов.

Изготовление и переработка резиновых смесей на основе твердых тиоколов осуществляется на обычном оборудовании заводов резиновой промышленности. В качестве вулканизирующих агентов используют оксиды и диоксиды металлов (до 10,0 мас.ч.). В качестве наполнителей применяют средне- и полуактивный технический углерод (50-60 мас.ч.), оксиды титана, цинка и другие. В рецептуры входит стеариновая кислота (до 3,0 мас.ч.), которая способствует диспергированию ингредиентов и предупреждает прилипание резиновых смесей к оборудованию.

Твердые тиоколы совмещаются с хлоропреновыми, бутадиен-нитрильными и другими полярными каучуками, что позволяет модифицировать определенные свойства резиновых смесей и вулканизатов. Повышение адгезионных свойств достигается введением эпоксидных и алкилфенолформальдегидных смол, а увеличение пластичности и формуемости резиновых смесей может быть достигнуто введением дифенилгуанидина и альтакса, которые способствуют обратимой деструкции каучука по ди- и тетросульфидным связям.

Вулканизацию смесей проводят при температуре 135-145°C по схеме:



Так как гидроксильные группы находятся главным образом на концах макромолекул, то основным эффектом вулканизации является увеличение молекулярной массы каучука. Поперечные связи возникают за счет незначительного количества активных групп, содержащихся в самих макромолекулах каучука.

Ненаполненные резины практически не используются (малая прочность при растяжении); резины, наполненные техническим углеродом, также имеют невысокую прочность при растяжении (4,0-10,0 МПа), относительное удлинение 150-400 % при довольно низкой эластичности.

Резины из тиоколов характеризуются высокой атмосферостойкостью, способностью длительно работать в среде различных растворителей, углеводородных масел, разбавленных кислот и щелочей, высокой газо- и водонепроницаемостью. Резины на основе тиоколов по маслобензостойкости и газонепроницаемости превосходят резины на основе всех известных каучуков. Резиновые изделия работоспособны при температурах от -18 до -55°C до 100°C, кратковременно - до 150°C. Недостатки: малая эластичность, высокая плотность и недостаочно высокая морозостойкость.

Твердые тиоколы используются для изготовления маслобензостойких рукавов, защитных покрытий и других топливомаслостойких изделий. Они применяются для улучшения технологических свойств из бутадиен-нитрильных каучуков и повышения маслобензостойкости резин с их применением.

Переработка жидких тиоколов. Свойства вулканизатов.

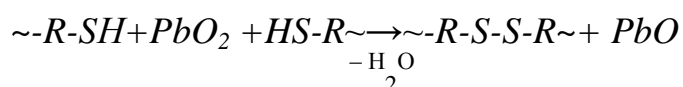
Особенностью жидких тиоколов является их способность вулканизоваться (отверждаться) при комнатной температуре практически без усадки.

Отверждение жидких тиоколов происходит за счет окисления концевых меркаптогрупп с образованием дисульфидных связей, что приводит к удлинению (увеличению молекулярной массы) цепей, сшитых трифункциональными галогенпроизводными в процессе их получения.

В качестве окислителей (вулканизирующих агентов) применяют органические и неорганические пероксиды и другие окислители, однако предпочтение отдается неорганическим пероксидам свинца, марганца в сочетании с серой и ускорителями из класса гуанидинов (дифенилгуанидин и др.).

Применяемые в вулканизирующих системах стеариновая и олеиновая кислоты играют в данном случае роль замедлителей процесса вулканизации.

Реакция вулканизации жидких тиоколов:



Наполненные вулканизаты жидких тиоколов характеризуются прочностью при растяжении 1,5-2,7 МПа, относительным удлинением 170-400%.

Сопротивление вулканизатов на основе жидких тиоколов к действию различных агрессивных факторов примерно такое же, как и резин на основе твердых тиоколов.

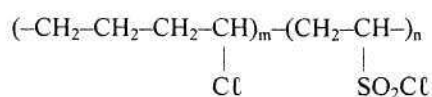
Благодаря способности к вулканизации при низких температурах практически без усадки и маслостойкости жидкие тиоколы находят применение в качестве основы герметизирующих материалов (композиций) в авиационной промышленности для герметизации кабин самолетов и топливных отсеков, в судостроительной и электропромышленности, радиоэлектронике и других областях техники. Важно также применение жидких тиоколов в строительной технике для герметизации стыков в крупноблочных зданиях и сооружениях. Герметики могут применяться при температурах от -55 до +100°C. Композиции для изготовления герметиков на основе жидких тиоколов обычно содержат (кроме вулканизирующих систем) различные наполнители, полярные пластификаторы (дибутил – или диоктилфталат), разбавители для снижения стоимости (рубракс, битумы, инденкумароновые смолы и др.).

Жидкие тиоколы применяют так же для пропитки тканей, кожи, бумаги.

ХЛОРСУЛЬФИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

Получение. Строение. Физико-механические свойства

Некоторые эластомеры можно получать модификацией молекул твердых кристаллических полимеров, уменьшая их способность к кристаллизации. Так, при действии на полиэтилен с молекулярной массой около 20000 (в растворе CCl_4) Cl_2 и SO_2 или SO_2Cl_2 и облучении ртутно-кварцевой лампой получается эластичный материал – хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ). ХСПЭ содержит Cl в молекуле не выше 27%, а серы (в виде SO_2) – около 1,5%. Эти группы присоединяются в основном по вторичным атомам углерода. В среднем один атом хлора приходится на 7 атомов углерода, а одна группа хлористого сульфонила – на каждые 90 атомов углерода.



Содержание хлора может быть в пределах 25 - 45% (оптимально около 27%), серы (в виде SO_2) от 0,8 до 2,2 %, оптимально около 1,5 %.

Вязкость по Муни при 100 °С 30-65 ед., полимер стабилизируют эпоксидной смолой (около 5 % мас). Плотность - 1120 ± 20 кг/м³. ХСПЭ хорошо растворяется в хлорированных и ароматических углеводородах. Полимер характеризуется высокими диэлектрическими свойствами, проявляет способность к кристаллизации при хранении и деформации.

Химические свойства ХСПЭ обусловлены главным образом наличием активных Cl - и SO_2Cl - групп, которые способны относительно легко отрываться от основной цепи: нагрев при 125 - 150 °С вызывает частичное выделение (разложение) этих групп, а выше 150 °С происходит деструкция ХСПЭ с выделением газообразных (SO_2 , HCl), жидких продуктов и его смешивание. Разложение каучука ускоряют соли тяжелых металлов, кислород, пероксидами. Смолы, оксиды металлов и другие акцепторы HCl ингибируют этот процесс. Влага гидролизует хлорсульфоновые группы и способствует подвулканизации ХСПЭ. С этими же группами реагируют полиамины, хиноноксиды, спирты, смолы и другие бифункциональные соединения, способствующие подшивке ХСПЭ.

Активность хлора невелика, он может взаимодействовать при нагреве с этилендиамином, полухлористой серой, карбонилем железа и пр., обуславливая сшивание каучука.

Однако все эти реакции заметно происходят при повышенных температурах. При обычных условиях ХСПЭ устойчив ко всем видам старения, действию озона, света, атмосферных факторов, пероксидов, щелочей, кислот (кроме концентрированных азотной и соляной); при высоком содержании хлора огнестоек.

ХСПЭ аморфен, но склонен к кристаллизации при охлаждении и растяжении. Имеет высокие диэлектрические свойства, газонепроницаем. Морозостойкость его резин удовлетворительна - Тхр в зависимости от состава колеблется от -65 до -25 °С. ХСПЭ устойчив к действию нефтепродуктов, неполярных растворителей, растворим в ароматических и хлорированных углеводородах, труднее в кетонах циклических эфирах.

Торговые марки

ХСПЭ получают из ПЭ низкой плотности (марки А, Б, П, Л, С, Ж) и высокой плотности - марка ХСПЭ-40. Для резиновой и кабельной промышленности используют марки А и Б, ХСПЭ-40, которые содержат, соответственно 26-30 и 32-37 % хлора; 1,3-1,9 и 0,85-1,1 % мас. серы.

Технологические свойства

Наилучшими технологическими свойствами обладают эластомеры с вязкостью по Муни при 100°С 30-40 усл.ед. ХСПЭ обрабатывается на обычном оборудовании, но он способен вызывать коррозию металла, поэтому валки вальцев и каландров, а так же прессформ должны быть хромированными. ХСПЭ не требует предварительной пластикации, температура приготовления смесей должна быть близка к 40°С.

Удовлетворительно смешивается на вальцах и в резиносмесителях со всеми ингредиентами, включая технический углерод, при рекомендуемой температуре выгрузки смеси не более 110 °С.

ХСПЭ можно совмещать со всеми карбо- и гетероцепными каучуками - общего назначения, БНК, полихлоропренами и другими, что придает резинам озono-, атмосферо-, огне- и химическую стойкость, а также с термопластами (ПЭ, ПВХ, ПС) и синтетическими смолами.

Наполняют ХСПЭ техуглеродом и минеральными наполнителями, которые мало влияют на прочность резин при 20 °С, но улучшают технологические свойства смесей, повышают жесткость, износостойкость, теплостойкость и физико-механические показатели резин при повышенных температурах.

Мягчителями и пластификаторами ХСПЭ служат парафино-нафтенновые масла, сложные эфиры, жидкие хлорпарафины и пр.

Вулканизация

Вулканизуют ХСПЭ по группам $-SO_2Cl$ и по третичному атому С1. Вулканизирующими агентами являются органические ускорители серной вулканизации (тиазолы, тиурамы, сульфенамиды, гуанидины) или их комбинации, оксиды и гидраты свинца, магния, цинка, диамины, изоцианаты, амиды, эпоксидные смолы и пр. Вулканизацию проводят обязательно в присутствии акцептора (поглотителя) выделяющегося при этом HCl, которым

обычно является оксид магния. Активатором служит канифоль и ее производные.

Вулканизация диаминами происходит вследствие образования сульфонамидных групп. Она ускоряется в присутствии влаги (вводят гидротированные соли), но избыток влаги вызывает преждевременную вулканизацию.

Температура вулканизации смесей на основе ХСПЭ - 140-160 °С в прессе и 120-140 °С в котле горячим воздухом или острым паром при давлении до 1,8 МПа.

Перед вулканизацией смеси должны храниться (вылеживаться) не менее 24 час.

Рецепт резиновой смеси на основе ХСПЭ

ХСПЭ	100,0
Канифоль	2,5
Оксид магния	20,0
Меркаптобензтиазол	2,0
Дифенилгуанидин	0,5

Свойства вулканизатов и применение

Наполненные вулканизаты прочны (условная прочность при растяжении до 24 МПа при относительном удлинении при разрыве до 500 %, сопротивление раздиру около 60 кН/м), устойчивы к динамическим нагрузкам, истиранию, всем видам старения, действию озона, кислот, щелочей, теплостойки - длительно работоспособны при 130 °С и кратковременно - до 160 °С. Имеют высокую электрическую прочность, устойчивы к радиации; высокохлорированные полимеры огнестойки.

ХСПЭ используется индивидуально и в смеси с другими каучуками в основном в производстве РТИ: обкладка теплостойких транспортерных лент, рукавов, в т.ч. для перекачки нефтепродуктов, шлангов, прокладок, уплотнителей формовых и неформовых, в кабельной промышленности.

Резина на основе ХСПЭ применяется для изготовления износо-, коррозионностойких полов, обуви, защитных перчаток.

Большое количество композиций на основе ХСПЭ используется в виде растворов для получения лаков, эмалей, покрытий (горячего и холодного отверждения) для антикоррозионной защиты химической аппаратуры, железобетона, кровли, для окраски самолетов и других средств транспорта.

ХСПЭ применяют в качестве клеев и герметиков, для модификации различных пластиков с целью повышения их ударной прочности.

ФТОРКАУЧУКИ (СКФ): получение, состав, строение. Технологические свойства резиновых смесей и вулканизация. Свойства резин и применение в промышленности.

Необходимость создания эластичных материалов, выдерживающих низкие и высокие температуры, обладающих стойкостью к различным коррозионным средам, радиации, озону и атмосферным воздействиям обусловила исследования в области синтеза высокополимеров, содержащих в своем составе фосфор, азот, бор, фтор и другие элементы.

Наиболее широкое промышленное применение получили фторсодержащие высокомолекулярные полимеры. Атом фтора, заменяющий атом водорода в алифатической углеводородной цепи, обуславливает очень высокие термическую и химическую стабильность полимера. Такие необычные свойства фторполимеров зависят от внутриатомных и межмолекулярных сил, размеров молекул и стерических факторов.

Энергия связи внутримолекулярных сил между атомами C–F (от 394 до 504 кДж/моль) намного выше энергии связи C–C1 (от 277 до 306 кДж/моль) и существенно выше энергии связи C–C (336 кДж/моль) в углеводородах. Наличие атомов фтора повышает энергию связи между фторированными атомами углерода (до 356 кДж/моль в перфторуглеродах и до 377 кДж/моль в политетрафторэтилене).

Радиус атома фтора (0,64 А) мал по сравнению с радиусами атомов других галогенов (у Cl он равен 0,99 А) и лишь немного меньше половины межатомного расстояния связи C - C в парафинах (1,54А). Благодаря этому могут существовать перфторуглероды, например политетрафторэтилен, где атомы фтора, плотно располагаясь вокруг атомов углерода, экранируют их.

Связь между углеродом и фтором хотя и полярна, но мало поляризуема. Более того, по мере накопления атомов фтора в молекуле ее полярность уменьшается. Одновременно уменьшается длина связи C–F (от 1,42 А в монофторидах до 1,35 А в полифторидах) и увеличивается ее энергия на 33 - 42 кДж/моль. Энергия связи C–F весьма велика (498 кДж/моль), вследствие чего перфторуглероды крайне устойчивы химически и термически.

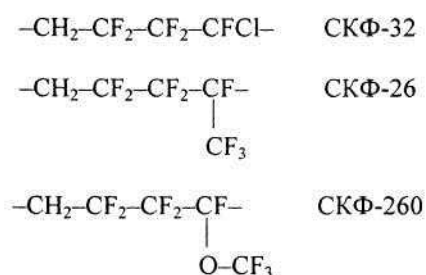
Значительные межмолекулярные взаимодействия и повышенное значение энергетического барьера свободного вращения вокруг простой углерод - углеродной связи (для -CH₂-CF₂- 15,5 кДж/моль, для -CH₂-CH₂-- 11,8 кДж/моль) приводит к тому, что фторкаучуки значительно менее эластичны, чем другие каучуки.

Для получения фторкаучуков с различным комплексом свойств можно использовать разнообразные фторированные мономеры. Наибольшее применение находят полимеры фторолефинов, а также сополимеры фторолефинов с перфторвиниловыми эфирами.

Фторкаучуки (СКФ) в основном получают методом эмульсионной полимеризации. В России выпускают нескольких видов: СКФ-32 – сополимер винилиденфторида и трифторхлорэтилена; СКФ-26 – сополимер

винилиденфторида и гексафторпропилена; СКФ-260 – сополимер винилиденфторида и перфторметилвинилового эфира и др.

СКФ – линейные предельные сополимеры, в цепи которых не наблюдается определенного чередования мономерных звеньев:



Числа обозначают количество атомов F в каждом сомономере; буква O указывает на наличие кислорода в каучуке.

Фторкаучуки являются аморфными полимерами, для которых характерна глобулярная структура. Молекулярная масса для СКФ-32 – более миллиона, СКФ-26 – более 250 тысяч. Выпускаются каучуки с регулируемой молекулярной массой – СКФ-26НМ и – СКФ-260НМ.

Уязвимыми для агрессивных сред являются во фторкаучуках атомы водорода (которые, однако, позволяют вулканизовать каучуки органическими пероксидами) и атомы углерода основной цепи (которые, однако, обеспечивают гибкость макромолекул и каучукоподобные свойства данным полимерам). Эти факторы используются на практике - вследствие отщепления HF или HCl (например, при нагреве до 200° С) в макромолекулах образуются двойные связи, участвующие в вулканизации и др. технологических химических реакциях. Если деструкция «чистой» карбоцепной цепи наступает при температуре выше 250° С, то разложение СКФ-32 наступает при 320° С; СКФ-26 - при 370° С; СКФ-260 - при 390° С.

При обычных условиях фторкаучуки устойчивы к действию озона, УФ-лучей, кислот, щелочей, перекисей, атмосферных факторов, биостойки, негорючи и др.

Физические свойства в большой степени зависят от соотношения сомономеров в каучуке: например, СКФ-26 может содержать от 40 до 85 % мас. гексафторпропилена, однако увеличение его доли в полимере приводит к снижению прочности, но увеличению плотности, Тс.

Они растворяются в кетонах, сложных эфирах, галогенированных углеводородах; не растворимы в спирте, нефтепродуктах, не набухают в воде и слабо набухают в кислотах.

Физические характеристики фторкаучуков

	СКФ-32	СКФ-26
Плотность, кг/м ³	1820	1830
Молекулярная масса, тыс.	1000	250
Температура стеклования, °С	-18	-22
Водопоглощение (24 ч при 20°С), %	0,02	0

Технологические свойства

СКФ имеют высокую молекулярную массу, для них характерно сильное межмолекулярное взаимодействие и высокую вязкость по Муни (при 70°C -110-145 усл.ед.). При механической обработке каучуки не подвержены деструкции и их вязкость не меняется.

Высокая молекулярная масса и, соответственно, жесткость, вязкость по Муни (составляет для СКФ-32 100 -140 ед; для СКФ-26 110 - 150 ед. и СКФ -260 30 - 150 ед.), в сочетании с уменьшенной гибкостью макромолекул и сильным межмолекулярным взаимодействием, обуславливает их неудовлетворительное смешение с ингредиентами, сильный разогрев смесей при обработке и в целом неудовлетворительные технологические свойства.

Не смотря на то, что СКФ жесткие, они удовлетворительно вальцуются и сравнительно легко подрезаются на вальцах. Повышенная жесткость обуславливает возникновение больших распорных усилий и большого расхода энергии при смешении, поэтому величина загрузки СКФ должна быть значительно меньше. Для приготовления большой массы смеси необходимо специальное оборудование. При повышенных температурах (свыше 100°C) переработки смесей с активными наполнителями наблюдается существенное увеличение вязкости смесей, которые связывают с взаимодействием полимера с наполнителем, а так же с разрушением глобулярной структуры каучука под действием наполнителя. Дополнительное повышение вязкости смесей затрудняет процессы формования, которые проводят при 70-90°C. Для получения точных заготовок необходимо учитывать высокие значения усадки полимера.

Наполняют фторкаучуки печным техуглеродом, графитом, белой сажей, асбестом, мелом, силикатами Ca, Mg, фторидом кальция. Обычно используют среднedisперсные наполнители, не ухудшающие прочность, термо-, морозостойкость резин. Степень наполнения обычно невысока (15-35 мас. ч.)

Пластификаторы применяют только при получении морозостойких изделий, они и мягчители снижают химическую и термостойкость резин. В качестве пластификаторов используют фторсиликоновые жидкости или совмещают фторкаучуки с фторсилоксанами.

Вулканизация

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

Особенно эффективна вулканизация СКФ-32 внутрикомплексными соединениями, например, салицилальминном меди (СИМ). СКФ-26 вулканизуют полифункциональными аминами, например, наиболее часто используют бисфурфуриленгексаметилендиимин (бисфургин) (3-4 мас. ч.),

и другими активными органическими соединениями. Для СКФ-260 наиболее эффективен метафенилендималеимид. Предполагают, что под действием аминов происходит отщепление фтористого водорода с образованием двойных связей и последующее превращение их в поперечные связи при дальнейшем взаимодействии с диаминами (или их производными). Для связывания, выделяющегося при вулканизации фтористого водорода, в резиновые смеси вводят оксиды металлов.

Вулканизуют изделия обычно методом прессования, реже - литьем под давлением. Усадка резин при пероксидной вулканизации может достигать 5-8 %, в остальных случаях она составляет 1-3 %.

Рецептуры стандартных резиновых смесей

	СКФ-32	СКФ-26	СКФ-260
Каучук	100,0	100,0	100,0
Бисфурфурилиденгексаметилендиимин	-	5,0	-
Оксид магния	-	15	-
Салицилальмин меди	5,0	-	-
Оксид цинка	10,0	-	10,0
Техуглерод П-700	15,0	15,0	-
Пероксид бензоила	-	-	3,0
Коллоидная кремнекислота У-333	-	-	30,0

Вулканизация резин на основе фторкаучуков проводится в две стадии. На первой стадии формованные заготовки вулканизируют в прессе под давлением при температуре $151 \pm 3^\circ\text{C}$, причем температура поднимается постепенно до температуры вулканизации в течение 15 мин. Продолжительность вулканизации при температуре 151°C для резиновых смесей на основе СКФ-26 и СКФ-260 составляет 30 мин, а для смесей на основе СКФ-32 – 60 мин, после чего происходит охлаждение форм под давлением до температуры 30°C . На первой стадии вулканизации, как правило, еще не происходит образования необходимой вулканизационной структуры; вторая стадия – термостатирование в течение 24 ч при 200°C . Температуру в воздушном термостате, куда помещают вулканизуемые изделия, повышают постепенно в течение 3 ч. При этом происходит окончательное образование вулканизационной структуры, причем важную роль играет процесс разрушения глобулярной структуры фторкаучука. При термостатировании происходит также удаление летучих компонентов, образовавшихся в резине при вулканизации. Для резин на основе СКФ-32 термостатирование необязательно. Возможна одностадийная вулканизация фторкаучуков.

Свойства вулканизатов и их применение

Вулканизаты фторкаучуков достаточно прочны - у СКФ-32 условная прочность при растяжении – 20-30 МПа при относительном удлинении при

разрыве – 120-400 % (в зависимости от вида вулканизирующей группы); у СКФ-26 условная прочность при растяжении составляет 14-19 МПа; относительное удлинение при разрыве – 250-350 %. Сопротивление раздиру резин составляет 25-40 кН/м.

Высокая прочность внутримолекулярных связей определяет термостойкость резин на основе СКФ, а химическая инертность – большую стойкость к воздействию озона, концентрированных кислот и других агрессивных сред, в том числе таких сильных окислителей, как концентрированная азотная кислота. Полярность и сильное межмолекулярное взаимодействие фторкаучуков обуславливает исключительную стойкость резин к набуханию в углеводородных маслах и растворителях. Резины на основе СКФ-32 могут длительно эксплуатироваться при температуре 200 °С, а резины на основе СКФ-26 и СКФ-260 – длительно при температуре 250 °С и кратковременно (до 100 ч) при температуре 250 – 300 °С. Для них характерно малое накопление остаточной деформации при длительном пребывании в напряженном состоянии. Морозостойкость резин на основе СКФ-32 и СКФ-26 определяется их высокой температурой стеклования и нижний температурный предел эксплуатации составляет –20 °С. Резины на основе СКФ-260 сохраняют эластические свойства до –35 °С. Наличие галогена в структуре полимера определяет негорючесть резин на основе СКФ, которые сразу прекращают горение при удалении из пламени. В некоторых случаях СКФ совмещают с БНК или СКЭП для придания последним большей стойкости к термическому старению.

Уникальный комплекс свойств резин на основе фторкаучуков определил их широкое использование в авиационной, космической атомной технике, в автомобиле- и судостроении, в химической, нефтегазовой технике. Отличительной особенностью резин из фторэластомеров являются их высокая теплостойкость, превышающая теплостойкость таковых практически из всех известных каучуков (кроме силоксановых), химическая инертность, превосходящая инертность всех других эластомеров, хорошие физико-механические и ряд других технических свойств: износостойкость, стойкость к атмосферному воздействию, невоспламеняемость. Их используют при производстве РТИ, стойких к особо агрессивным средам в широком температурном диапазоне и обладающих высокой эксплуатационной надежностью и работоспособностью.

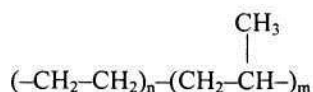
ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫЕ КАУЧУКИ (СКЭП И СКЭПТ): получение, состав, строение. Физико-химические свойства эластомеров и технологические свойства резиновых смесей. Особенности построения рецептуры на основе СКЭП и СКЭПТ. Вулканизации, применение вулканизаторов.

Этиленпропиленовые каучуки делятся на две основные группы – двойные этиленпропиленовые каучуки (СКЭП) и тройные этиленпропиленовые каучуки (СКЭПТ).

СКЭП получают растворной полимеризацией в присутствии комплексных катализаторов, состоящих из алкилпроизводных алюминия и галогенпроизводных ванадия (катализаторы Циглера-Натта). Полимеризация может производиться в алифатических растворителях или в среде жидкого пропилена.

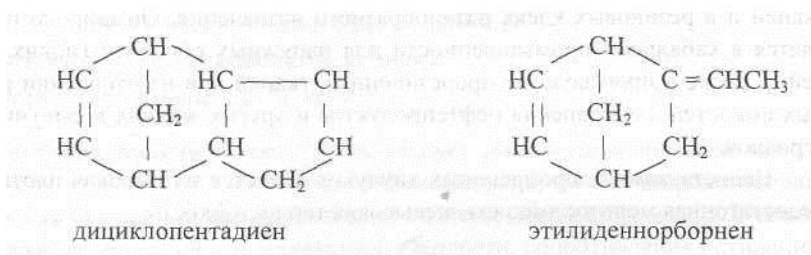
СКЭП является насыщенным полимером, отсутствие двойных связей придает этому каучуку ряд положительных свойств, но не позволяет вулканизовать его серными вулканизирующими системами.

В сополимерах не наблюдается регулярного чередования звеньев этилена и пропилена. Молекулярные цепи могут содержать короткие блоки (по 8-12 мономерных звеньев) этилена и пропилена.

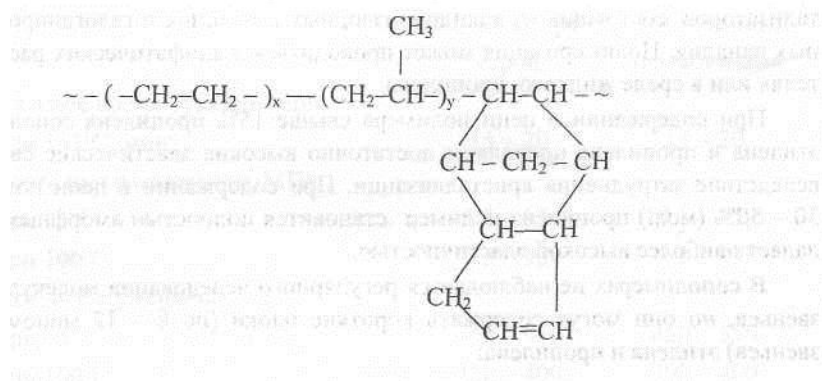


Образование больших блоков из этиленовых групп может вызвать частичную кристаллизацию, отрицательно влияющую на эластичные свойства резин. Образование больших блоков из пропиленовых групп ухудшает механические и эластические свойства вулканизаторов. Молярная концентрация звеньев пропилена составляет в макромолекулах 20-60 % (чаще всего 25-40 %). Различают каучуки с низким (около 30 %), средним (около 40 %) и высоким (около 50 %) содержанием пропилена. Сополимеры с большим, чем 60 % или меньшим, чем 20 % количеством пропилена относятся к термопластам, так как из-за кристаллизации не проявляют эластических свойств.

Для придания каучуку способности к серной вулканизации при сополимеризации этилена и пропилена вводится третий мономер – диен с несопряженными двойными связями. Наибольшее применение нашли дициклопентадиен (ДЦП), этилиденнорборнен (ЭНБ), гексадиен-1,4, циклооктадиен-1,5.



В процессе полимеризации несопряженные диены, как правило, расходуют одну двойную связь, при этом образуются полимеры с полностью насыщенной основной цепью и непредельностью в боковых цепях. Количество третьего мономера составляет 0,3 до 10% (мол.).



В России этиленпропиленовые каучуки получили название СКЭП, а тройные – СКЭПТ (ЭПДК). С увеличением содержания непредельности в полимере возрастает скорость вулканизации и прочность вулканизатов. Наилучший комплекс свойств обеспечивает применение ЭНБ, но экономически выгоден ДЦП.

Обозначаются каучуки буквами – СКЭП- двойной, СКЭПТ – тройной сополимер и числами с буквенными индексами. Числа обозначают среднюю вязкость по Муни при 100 °С, которая может изменяться для СКЭП от 40±5 ед. до 60±5 ед. и от 30±5 ед. до 70±5 ед. для СКЭПТ при массовой доле пропилена в обоих сополимерах составляющей в основном 33-40 % (иногда 36-56 %). Специальные виды СКЭП(Т)-С выпускаются четырех марок с вязкостью по Муни от 20-40 ед. (м.1) до 81-100 ед. (м.4).

Буквенные индексы означают: НТ – каучук заправлен нетемнеющим противостарителем; Д - каучук используется в диэлектрических изделиях.

Пример обозначения торговой марки: СКЭПТ-40НТ-тройной сополимер с вязкостью по Муни 40 ед., заправлен нетемнеющим противостарителем.

Могут выпускаться маслonaполненные СКЭП с содержанием масла 50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Физические свойства СКЭП каучуков зависят от соотношения в полимере этилена и пропилена и практически не зависят от наличия третьего мономера. Выпускаемые промышленные каучуки содержат 30-40% пропилена и являются полностью аморфными полимерами, не кристаллизующимися при хранении, ни при деформации.

Физические свойства СКЭП(Т)	
Плотность, кг/м ³	850-870
Температура стеклования, °С	-58 ÷ -65
Диэлектрическая проницаемость	2,1-2,2

Каучуки устойчивы к действию полярных растворителей, спиртов, кетонов, эфиров, но набухают и растворяются в нефтепродуктах, неполярных и ароматических растворителях.

Отсутствие (или малое количество) двойных связей определяет исключительно высокую из всех карбоцепных неполярных каучуков химическую стойкость к действию тепла, окислителей, озона и атмосферных факторов, агрессивных сред, растворов кислот, щелочей, химически активных для полидиенов сред. Третий мономер в СКЭПТ незначительно снижает химическую стойкость каучуков СКЭП(Т): они стабильны при хранении даже без противостарителей, но их заправляют (до 0,5 %) темнеющими и не темнеющими противостарителями.

Технологические свойства

Большое влияние на обрабатываемость СКЭП оказывают их пластозластические свойства, которые зависят от средней молекулярной массы и ММР. Эти каучуки устойчивы при механической и термоокислительной пластикации, поэтому в рецепт подбирают полимер соответствующей вязкости. Полимеры с вязкостью по Муни 30-70 усл.ед. вполне удовлетворительно смешиваются с ингредиентами на обычном смесительном оборудовании. При вязкости полимера по Муни больше 80 усл.ед. наблюдаются трудности при изготовлении смесей на вальцах. СКЭП(Т) вследствие высокой предельности требуют высокотемпературного (до 200 °С) смешения с наполнителями (иногда в две стадии) для образования прочных связей с наполнителями (геля). Они способны принимать очень большие количества наполнителей и мягчителей (до 100 мас. ч. каждого и особенно СКЭПТ) и после этого довольно хорошо вальцуются, каландруются, шприцуются, при этом сохраняя прочностные свойства резин. Резиновые смеси обладают хорошей формуемостью.

В качестве наполнителей используют нейтральные или слабощелочные (обычно высокодисперсные печные) виды технического углерода, а также минеральные наполнители. Мягчителями служат предельные парафино-нафтенновые масла; ароматические углеводороды значительно замедляют скорость вулканизации СКЭП(Т).

Непредельные каучуки по сравнению с предельными характеризуются несколько лучшими технологическими свойствами, что объясняется их некоторой разветвленностью и наличием геля. СКЭП и СКЭПТы несовместимы с большинством высоконепредельных каучуков (особенно неполярных) из-за отсутствия совулканизации с ними, вместе с тем СКЭПы хорошо совмещаются с полиэтиленом и полипропиленом (при этом

улучшаются прочностные и диэлектрические свойства). А СКЭПТы с бутилкаучуком, что приводит к улучшению эластических свойств вулканизатов из БК.

Существенным недостатком технологических свойств СКЭП является их низкая клейкость.

Вулканизация

Вулканизация СКЭПов из-за отсутствия в их молекулярных цепях двойных связей осуществляется органическими пероксидами, из которых наиболее целесообразно использовать пероксид дикумила и пероксид дитретбутила в количестве 3,0 – 10,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Пероксиды могут использоваться самостоятельно или в комбинации с 10-15% серы (считая на взятую перекись). Температура вулканизации СКЭП 150-180 °С и более.

Для обеспечения высокой скорости пероксидной вулканизации получают сополимеры с небольшим содержанием (0,3-0,6% (мол.)) двойных связей (каучук СКЭП-2).

Тройные сополимеры СКЭПТ вулканизуют серой в присутствии высокоактивных ускорителей классов тиурамов, тиазолов, ультраускорителей и активаторов - цинковых белил и стеарина. Температура вулканизации СКЭПТ 150-180°С и более. Скорость вулканизации зависит от третьего сомономера и уменьшается в ряду: этилденнонборнен>гексадиен-1,4>дициклопентадиен. Возможна вулканизация СКЭПТ пероксидами при их пониженной до 2-5 мас. ч. дозировке, фенолформальдегидными смолами, хинонами в сочетании с оксидами металлов.

Рецептуры стандартных смесей (мас.ч.)

	СКЭП	СКЭПТ
Каучук	100,0	100,0
Сера	0,40	2,0
Пероксид дикумила	3,0	–
Тетраметилтиурамдисульфид	–	1,5
Меркаптобензтиазол	–	0,5
Оксид цинка	3,0	5,0
Стеариновая кислота	–	1,0
Технический углерод П-234	50,0	50,0

Свойства вулканизатов и их применение

Ненаполненные СКЭП и СКЭПТ имеют низкие механические свойства (прочность при растяжении 2-3 МПа), поэтому необходимо введение усиливающих наполнителей. В хорошо подобранных рецептурах вулканизаты на основе СКЭП(Т), наполненные техническим углеродом, имеют высокую

прочность (условная прочность при растяжении до 28 МПа; относительное удлинение при разрыве до 700 %), удовлетворительные динамические, износостойкие, диэлектрические характеристики, радиационную и морозостойкость. СКЭП и СКЭПТ устойчивы к озонному и тепловому старению, действию агрессивных сред (кислот и щелочей), стойки к набуханию в воде и имеют отличные диэлектрические свойства. Существенным недостатком резин на основе СКЭП является их малая прочность связи с металлами и тканями.

Основная область применения резин на основе СКЭП(Т) – это изготовление неформовых изделий-уплотнителей в транспортных средствах и строительстве (стеклопакеты, дверей, люков и др. отверстий), шлангов. Этиленпропиленовые каучуки используются в кабельной промышленности, производстве теплостойких транспортерных лент, обуви и пр. Резины на основе СКЭП и СКЭПТ находят широкое применение при изготовлении изделий, эксплуатирующихся в агрессивных средах в условиях высоких температур (до 150°C).

Этиленпропиленовые каучуки получают все большее распространение в резиновой промышленности благодаря доступности исходного сырья для синтеза, высокому комплексу технических свойств и сравнительно небольшой стоимости резин на его основе ввиду способности принимать в себя большое количество наполнителей и мягчителей. Причем лучшие перспективы роста сохраняются за более «универсальными» тройными сополимерами. Они на 10-15 % дороже «двойных» СКЭП, но резины на основе СКЭП дороже, так как для их вулканизации требуется довольно большие количества дорогостоящих органических пероксидов.

СКЭПТ можно использовать в комбинациях с бутилкаучуком, полярными хлоропреновыми и бутадиен-нитрильными каучуками, с пластиками (ПЭ и ПП). Подобное комбинирование СКЭП(Т) с другими полимерами позволяет уменьшить недостатки технологических свойств композиций на его основе: плохую клейкость, низкую адгезию к текстилю и металлам, низкую скорость шприцевания, малую когезионную прочность.

Добавление до 30 мас.ч. СКЭПТ к высоконепредельным каучукам (НК, СКИ-3, БНК, БСК) приводит к существенному повышению стойкости резин на их основе к озонному растрескиванию, однако при этом значительно снижаются их прочностные свойства из-за плохой совулканизации каучуков.

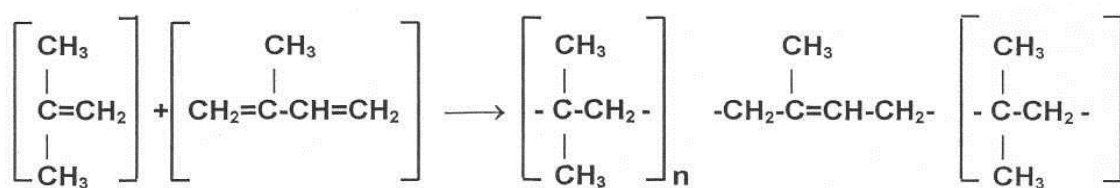
БУТИЛКАУЧУКИ (БК): получение, состав, строение. Особенности технологические свойства бутилкаучука. Вулканизация серой и фенолформальдегидными смолами. Применение резин. Голотенированные бутилкаучуки (хлорбутилкаучук (ХБК) и бромбутилкаучук (ББК))

Бутилкаучук (БК) получают совместной полимеризацией изобутилена и изопрена. Соотношение изопрена и изобутилена определяет непредельность полимера. Под непредельностью БК понимается выраженное в % (мол.) количество изопреновых звеньев, приходящихся на 100 звеньев сополимера.

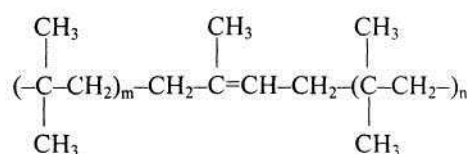
Практически непредельность БК колеблется от 0,6 до 2,5% (мол.), что составляет от 1 до 5% непредельности НК. В отдельных случаях выпускают каучуки и с более высокой непредельностью. Выпускаются каучуки с непредельностью 0,6-1; 1,2-1,5; 1,6-2,2; 2,5-3 % мол. Чем выше непредельность, тем выше скорость вулканизации, но снижается химическая стойкость вулканизатов БК.

Наиболее распространенным способом получения БК является **суспензионный метод**.

БК получают сополимеризацией изобутилена с малыми количествами изопрена в среде хлористого метила в присутствии катализатора $AlCl_3$:



Реакция протекает при очень низких температурах (около - 95°C) крайне быстро, занимая меньше секунды. Чистота мономеров и других компонентов реакционной смеси и температура полимеризации являются важными факторами для синтеза полимера требуемой структуры.



Позднее был разработан способ **растворной полимеризации** БК, который реализован на ООО «Тольяттикаучук». Соплимеризация изобутилена с изопреном осуществляется непрерывным методом в растворе изопентана с использованием в качестве катализатора протонированного этилалюминийсесквихлорида (ЭАСХ). Применение в качестве растворителя изопентана взамен четыреххлористого метила предпочтительно с экологической точки зрения.

Бутилкаучук, полученный в растворе изопентана, по составу, структуре и свойствам не имеет принципиальных отличий от суспензионного каучука. Он выпускается по тому же стандарту и имеет те же области применения.

В полимерах не наблюдается правильного чередования изопреновых групп с изобутиленовыми. Молекулярная масса БК 200-400 тыс. при относительно широком ММР.

Вследствие малой неопределенности БК стоек к тепловому старению, действию озона, кислорода, кислот, щелочей, растворов солей, пара, воды, атмосферных факторов, ионизирующих излучений. Легко реагирует с галогенами на свету.

БК кристаллизуется при охлаждении и растяжении, но медленно и с малой степенью кристалличности, что не влияет на его морозостойкость. Основная особенность кристаллизации резин на основе БК – чрезвычайно сильное влияние напряжения, приводящее к тому, что при растяжении свыше 400% кристаллизация наблюдается при комнатной и более высокой температурах и сопровождается сильным выделением тепла.

Исключительно газонепроницаем - этот показатель в десятки раз выше, чем у других (диеновых) каучуков. БК биологически инертны, имеют высокие диэлектрические свойства, в том числе в очень влажной среде. Каучуки устойчивы к действию спиртов, пищевых жиров и масел, эфиров, кетонов, других полярных растворителей, но набухают и растворяются в нефтепродуктах, неполярных и ароматических растворителях, причем лучше в алифатических, чем в ароматических, а также в хлороформе, четыреххлористом углероде.

Каучук обозначается буквами «БК» и комбинацией из чисел и букв. Первые два числа обозначают его неопределенность, увеличенную в 10 раз. Вторые два числа указывают на вязкость по Муни при 100 °С. Выпускают БК с вязкостью по Муни при 100 °С от 40 до 75 ед. Следующие далее буквы указывают: Т - каучук заправлен темнеющим противостарителем; Н - нетемнеющим противостарителем, предназначенным для производства светлых и пищевых резин; Д - диэлектрический, используется в кабельных и изоляционных резинах; М - применяется в медицинских изделиях.

Например, БК-1675Н представляет собой каучук, имеющий 1,6 % неопределенность, вязкость по Муни 75 усл. ед., заправлен нетемнеющим противостарителем.

Выпускаются БК специальных марок с повышенными диэлектрическими свойствами для кабельной промышленности, обозначаемые индексом Д и содержащие меньшее по сравнению с обычными марками количество водорастворимых веществ. БК имеет высокие диэлектрические свойства, которые не меняются даже в очень влажной среде в силу малой сорбции каучуком воды (сорбционная способность БК в 3-4 раза меньше, чем у НК)

Основные физические свойства БК: Плотность, кг/м³ – 910; Температура стеклования, °С – от -67 до -70; Диэлектрическая проницаемость – 2,3

Технологические свойства

Изготовление резиновых смесей из БК, их каландрование, шприцевание и формование проводят на обычном оборудовании.

Бутилкаучук имеет следующие особенности:

- не совулканизуется с каучуками общего назначения из-за сильного различия в вулканизационной активности. Во избежание попадания остатков смесей из каучуков общего назначения при переработке БК требуется тщательная чистка оборудования,
- технологически совместим и совулканизуется со СКЭП, СКЭПТ, гало бутил каучуками, хлоропреновыми каучуками, полиизобутиленом, полиэтиленом, полипропиленом,
- не пластицируется при механической обработке при комнатной и повышенных температурах, пластицируется только при высокой (170-180°C) температуре в резиносмесителе в присутствии пептизаторов,
- имеет меньшее сродство к техуглероду по сравнению с высоконасыщенными каучуками,
- обладает хорошей клейкостью,
- имеет повышенную склонность к хладотекучести.

Существенным недостатком БК является его малая термопластичность, которая определяет высокую хладотекучесть полимера и смесей. Формованные заготовки плохо сохраняют форму вследствие малой каркасности.

Для улучшения технологических свойств резиновые смеси подвергают высокотемпературной обработке, вследствие чего уменьшается течение смесей в холодном состоянии и повышается их прочность, а также улучшаются физико-механические свойства вулканизатов: напряжения при деформации, эластичность, износостойкость и удельное электрическое сопротивление.

Термообработка смесей проводится двумя путями:

1. Смешение ведут в две стадии - на I стадии температура выгрузки смеси 170-230 °С и обработка идет в присутствии доноров радикалов - эластопара, динитрозосоединений, увеличивающих взаимодействие цепей с наполнителями. После охлаждения в маточную смесь вводят вулканизирующую группу.

2. Маточные смеси либо не охлаждают после I стадии смешения, либо прогревают паром при 160 °С в течение 30 мин.

В качестве наполнителей БК рекомендуют все виды технического углерода, минеральные вещества. Усилителями для БК являются технический углерод и минеральные наполнители с регулярным расположением групп -ОН в решетке: каолин, тальк и диоксид кремния. Однако даже высокоактивные наполнители мало влияют на прочность, но повышают сопротивление раздиру, модули, твердость, износостойкость, теплостойкость резин на основе БК. Предпочтительные пластификаторы для смесей на основе БК - парафиновые масла. Могут применяться также

нафтеновые и ароматические масла, которые снижают стоимость смесей.

Повышение степени наполнения и снижение дозировок пластификаторов повышают газонепроницаемость.

Вулканизация

Вулканизация БК вследствие его малой неопределенности является длительным процессом. Величина неопределенности резко отражается на скорости вулканизации смесей. Установлено, что при повышении неопределенности БК от 0,8 до 2% (в % от неопределенности НК) скорость вулканизации возрастает почти в 4 раза.

Вулканизация бутилкаучука обычно осуществляется:

1. серой

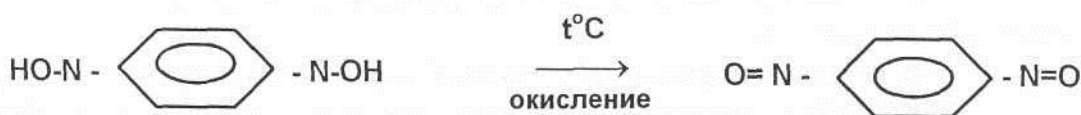
Ввиду низкой неопределенности БК при вулканизации серой для получения удовлетворительной степени сшивания требуются более высокие температуры (н/м 160 °С) и использование тиазольных, тиурамных, дитиокарбамат-ных ускорителей или ультраускорителей. Максимальное содержание серы, присоединяющейся к БК, составляет 0,6-0,72%, причем даже при полном насыщении двойных связей образуются эластичные резины.

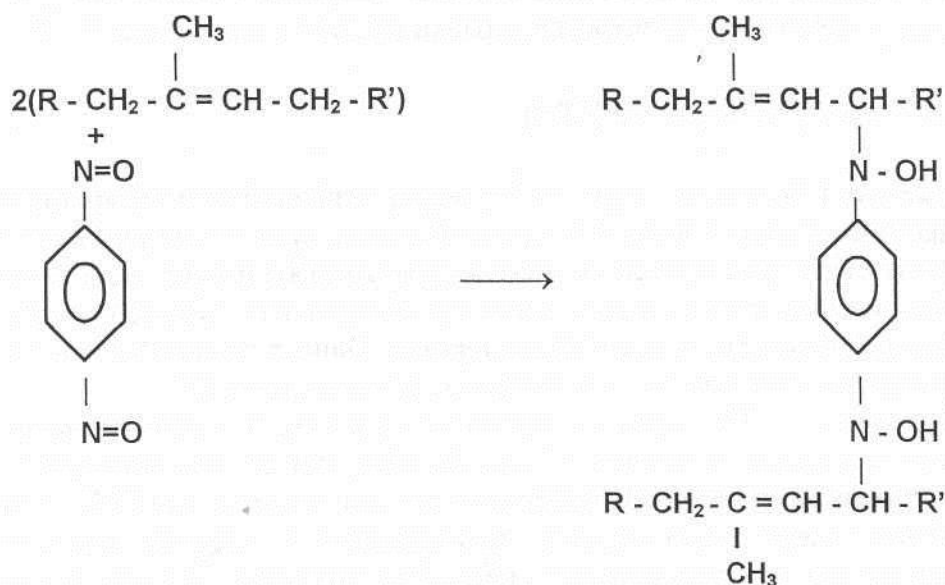
В смесях с БК эффективны только ускорители высокой активности, такие как тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д), дибутилдитиокарбамат цинка, меркаптобензтиазол (каптакс) с тетраметилтиурамдисульфидом (тиурам Д 1,3 – каптакс 0,65; тиурам Д 1,5 – альтакс 1,5; тиурам Д – диэтилендитиокарбамат цинка 0,6).

Широко применяемые в шинной промышленности сульфенамидные ускорители для вулканизации бутилкаучука не используются ввиду их малой активности.

2. диоксимами и динитрозосоединениями:

При использовании п-хинондиоксида необходимо присутствие окислителей (PbO_2 , Pb_3O_4 и др.). Вулканизация протекает через стадию окисления, при которой образуется активный сшивающий агент -п-динитробензол:





3. Алкилфенолформальдегидными (полиметилолфенольными) смолами

Для повышения стойкости к термостарению применяется вулканизация алкилфенолформальдегидными смолами (4-12 мас.ч.). В этом случае в качестве активаторов используют хлорсодержащие полимеры - полихлоропрен или хлорсульфированный полиэтилен, а также хлориды металлов. Для БК именно этот способ имеет наибольшее практическое значение. Ввиду высокой насыщенности молекулярной цепи бутилкаучука для повышения скорости вулканизации применяются хлориды металлов – SnCl₂ или галогенсодержащие эластомеры, такие как полихлоропрен. Вулканизация этим способом определяется активностью смолы. Сшивание происходит за счет подвижного атома водорода в α - метиленовой группе изопентенового участка молекулярной цепи бутилкаучука, либо по двойным связям

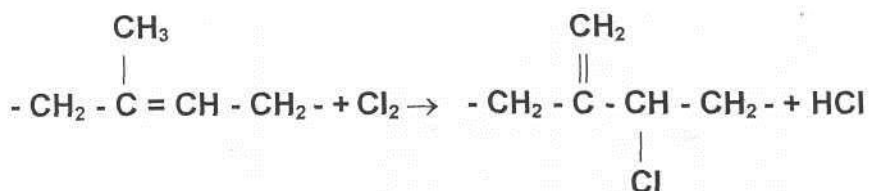
Ненаполненные вулканизаты БК обладают достаточно высокими механическими свойствами. При введении усиливающих наполнителей прочность существенно не повышается, но увеличиваются напряжения при деформации, сопротивления раздиру и истиранию.

Рецептура стандартной резиновой смеси на основе БК

	содержание, масс.ч.
Каучук	100,0
Сера	2,0
Меркаптобензтиазол	0,65
Тетраметилтиурамдисульфид	1,3
Оксид цинка	5,0
Стеариновая кислота	3,0
Технический углерод К-354	50,0

Для увеличения скорости вулканизации, улучшения адгезионных свойств и совместимости с другими каучуками, а также для повышения

стойкости БК к тепловому старению и износостойкости БК подвергают галогенированию. При галогенировании (хлорировании и бромировании) происходит присоединение атомов галогенов главным образом в α-положении к двойным связям изопреновых звеньев, благодаря чему винильные атомы галогенов очень подвижны и существенно ускоряют вулканизацию. Поэтому галогенированные каучуки способны к совулканизации с непредельными каучуками.



Хлорбутилкаучук и бромбутилкаучук - содержат соответственно примерно один атом хлора на изопреновое звено или 2-3 % мас. брома.

Промышленные марки каучуков ХБК-1066, ХБК-1068 (ЕххонMobil Chemical (США), ХБК-1240, ХБК -1255 Bayer (Германия), ХБК-139 ОАО «Нижекамскнефтехим».

- содержат около 1,2 % хлора и имеют вязкость по Муни, 38, 50 усл.ед. Бром БК содержит 2,0-2,1 % мас. брома при вязкости по Муни при 125 °С – 32-46 усл. ед. Марки ББК-2222, ББК-2233, ББК-2255 (ЕххонMobil Chemical (США), ББК-Х2, ББК-2040, ББК- 2030 Bayer (Германия).

Поскольку ГБК имеют такую же структуру основной молекулярной цепи как и БК, резины на их основе обладают всеми свойствами, присущими резинам из БК. К этим свойствам относятся низкая (практически одинаковая) газо- влагопроницаемость, высокие тепло-, озono- и кислородостойкость, хемостойкость, хорошая усталостная выносливость и высокий гистерезис. Однако резины на основе ГБК имеют худшие морозостойкость и светостойкость, чем резины из БК.

Преимущество ГБК перед БК заключается в том, что наличие в молекулярной цепи химически активных атомов -Сl или -Br обеспечивает их совулканизуемость с каучуками общего назначения. Вследствие этого при переработке ГБК, в отличие от БК, не требуется специальной очистки смесительного и перерабатывающего оборудования. Возможность совулканизации значительно расширяет области применения галогенированных каучуков в композитных системах.

Существенным преимуществом ГБК по сравнению с БК является расширение методов его вулканизации. Кроме выше перечисленных способов сшивания бутилкаучука, ГБК вулканизуется:

- оксидом цинка

Инициатором этой реакции является ZnCl_2 , который образуется при взаимодействии ZnO и HCl , выделяющейся при дегалогенизации каучука.

- аминами и др.:

ГБК превосходит БК и по скорости вулканизации, что позволяет использовать в рецептурах на их основе сульфенамидные ускорители.

Основное различие между ХБК и ББК заключается в повышенной реакционной способности последнего, что связано с меньшей энергией связи С-Вг по сравнению со связью С-С1 (66 ккал/моль против 79 ккал/моль). Смеси на основе ББК отличаются большей скоростью и степенью вулканизации, поэтому для них требуются меньшие дозировки ускорителей, чем для ХБК.

Меньшее сопротивление подвулканизации смесей из ББК создает определенные трудности при их переработке. Однако большая способность к совулканизации и лучшая клейкость смесей на основе ББК делают их предпочтительными в производстве многослойных изделий, где необходимы высокие конфекционные свойства смесей, при условии преодоления опасности подвулканизации.

При повышенных температурах ГБК склонны к дегидрогалогенизации, поэтому при изготовлении и переработке смесей на их основе температура не должна превышать 145°C для ХБК и 140°C - для ББК.

При изготовлении смесей на основе ГБК применяются те же усилители, пластификаторы и технологические добавки, что и в смесях на основе БК.

Резины на основе ХБК и ББК по газоизолирующим свойствам не различаются между собой.

Свойства вулканизатов

Резины на основе БК обладают высокой тепло- и озоностойкостью, газонепроницаемостью, стойкостью к агрессивным средам и набуханию в воде, высокими диэлектрическими свойствами. Применяются при производстве ездовых камер для автомобильных шин, варочных камер и диафрагм форматоров-вулканизаторов, прорезиненных тканей, теплостойких транспортерных лент и рукавов, а также в кабельной промышленности для изоляции проводов и кабелей. Резины, не содержащие физиологически вредных веществ, применяются в медицинской и пищевой промышленности. Существенным недостатком их является малая эластичность, высокие гистерезисные потери при динамических воздействиях, низкая адгезия к металлу.

Основной областью использования галобутилкаучуков в шинной промышленности является производство герметизирующего слоя для бескамерных шин. Эти каучук также применяются в производстве теплостойких камер и, в некоторых случаях, для производства боковин радиальных шин и протектора.

Из хлорированного (содержание хлора 1,1-1,3%) или бромированного (содержание 2-3%) БК приготавливают промежуточные и клеевые прослойки многослойных резиновых изделий, а также клеи для крепления резин на основе БК к металлу.

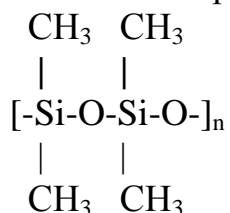
СИЛОКСАНОВЫЕ КАУЧУКИ (СКТ): получение, состав, строение, торговые марки. Особенности и условия переработки резиновых смесей на основе СКТ. Вулканизация и свойства вулканизатов.

Силоксановые каучуки представляют собой высокомолекулярные кремнийорганические соединения, которые получают поликонденсацией силандиолов. Основой силоксановых каучуков является цепь из чередующихся атомов кремния и кислорода. К каждому атому кремния присоединены по два органических радикала. Высокая энергия полярных связей Si–O в основной цепи (≈ 450 кДж/моль) определяет высокую термическую стойкость силоксановых полимеров. В России силоксановые каучуки получили обозначение СКТ (термостойкий). СКТ имеют регулярное строение, а поэтому проявляет склонность к кристаллизации, что проявляется при пониженных температурах (максимальная скорость при минус 54°C), при обычной температуре и даже при растяжении каучук аморфен. Природа органического радикала существенно влияет на свойства силоксановых каучуков, в том числе и на термостойкость.

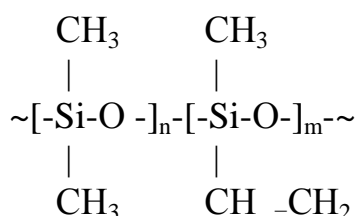
Выпускают силоксановые каучуки нескольких марок, отличающихся типом и содержанием модифицирующих звеньев.

В название каучуков буквенные и числовые индексы указывают на вид и/или количество боковых углеводородных радикалов, а именно:

СКТ - диметилсилоксановый, имеет только метильные боковые группы; интенсивно кристаллизуется, поэтому не используется для изготовления особо морозостойких резин.



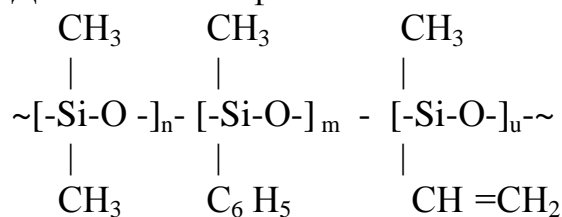
СКТВ, *СКТВ-1* и *СКТВ-2* - диметилвинилсилоксановые, содержат, соответственно 0,1; 0,5 и 1 % мол. винильных групп, остальное –CH₃-группы. Менее склонны к кристаллизации.



СКТЭ - диметилэтилсилоксановый, содержит 0,5-8 % мол. C₂H₅-групп, -CH₃-группы. Слабо кристаллизуется при охлаждении.

СКТФВ-803 - диметилфенилвинилсилоксановый, -CH₃-группы, до 8 % мол. C₆H₅-групп, не более 0,5 % мол. винильных групп. Химически и термически более стоек, чем предыдущие каучуки.

Диметилметилфенилметилвинилсилоксановый СКТФВ-803



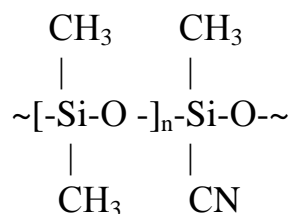
СКТФВ-2 - диметилдифенилвинилсилоксановый, R-CH₃, R' и R при одном атоме Si образуют дифенильный комплекс, составляющий 8-10 % мол., винильные группы в количестве не более 0,5 % мол. Имеет повышенную химическую и термическую стойкость.

СКТФТ-50 и *СКТФТ-100* - фторкремнийорганический, или диметилтрифторпропильный полисилоксан. Содержит соответственно, по 75 % мол. CH₃- и 25 % CF₃-CH₂-CH₂- групп и 50 % мол фторпропильных боковых групп. T_c = -95 – -100 °C у СКТФТ-50 и -73– -100 °C у СКТФТ-100. Не кристаллизуется при охлаждении. Сочетает термо-, морозостойкость с высокой стойкостью к нефтепродуктам и растворителям, присущую фторкаучукам.



Фторсилоксановые каучуки по маслбензостойкости и стойкости к набуханию в гидравлических жидкостях близки к СКФ, а по физико-механическим свойствам, термостойкости и морозостойкости к СКТ.

СКТ-CN или *СКТН* - диметилнитрилсилоксановые каучуки, содержат группы -CH₂-CH₂CN, придающие каучукам устойчивость к действию нефтепродуктов. Высокой морозостойкостью и маслбензостойкостью отличаются резины на основе диметилметилцианалкилсилоксановых каучуков СКТ-CN.



Полярный характер силоксановой связи цепи и большой объем заместителей обуславливает очень слабое межмолекулярное взаимодействие между цепями полимера. Сами цепи весьма подвержены вследствие легкости вращения атомов вокруг связи -Si-O-, что обуславливает стойкость полиорганосилоксанов к действию низких температур (температура стеклования диметилсилоксанового каучука равна -130°C – самая низкая температура стеклования у полимеров).

Каучуки получают с $MM=300-800$ тыс. ед., при широком ММР, плотность 980 кг/м^3 . Их зачастую выпускают сразу в виде смеси с наполнителем и другими ингредиентами.

Для приготовления герметиков и покрытий выпускают жидкие полисилоксаны с $MM=20-90$ тыс. ед., которые отверждаются (сшиваются) при 20°C по реакционноспособным концевым ОН-группам специальными каталитическими системами.

Физические и химические свойства существенно зависят от вида (полярности, объема, наличия двойных связей) и количества органических радикалов R, R' и R'' в полисилоксанах.

В макромолекулах полисилоксанов имеются реакционноспособные центры трех видов: боковые углеводородные радикалы различного состава; концевые силанольные группы и связи Si-O главной цепи.

Первые виды связей сравнительно реакционноспособны. Углеводородные радикалы могут реагировать с обычными химическими веществами (органическими пероксидами, кислородом, озоном, аминами, щелочами, кислотами и пр.), но только при очень неблагоприятных для каучуков условиях - высокие температуры, химически агрессивные среды. На некоторых из этих реакций основана вулканизация полисилоксанов. Концевые силанольные группы сравнительно легко (даже при комнатных температурах) вступают в реакции с алкоксисиланами, алкооксидами металлов, что применяют для отверждения герметиков на основе жидких каучуков.

Силоксановые каучуки имеют теплопроводность в 2 раза большую, чем органические каучуки. Они **хорошо растворяются** в алифатических и ароматических углеводородах, в диметиловом эфире, хлороформе и др., но **ограниченно растворимы** в ацетоне, этиловом спирте, диоксане и **нерастворимы** в метаноле, гликоле, диметилфталате.

Кроме полисилоксанов существуют и ограниченно используются другие кремнийорганические каучуки: полиариленилсилоксаны, которые более прочны, термо-, радиационностойки, чем полисилоксаны; полиорганосилилсиланы, имеющие меньшую склонность к деструкции; поликарборансилоксаны, обладающие повышенной теплостойкостью; борсилоксаны, отличаются хорошей аутогезией, т.е. клейкостью.

Технологические свойства

Важной особенностью СКТ является то, что из-за слабого межмолекулярного взаимодействия даже высокомолекулярные полимеры характеризуются очень низкой вязкостью и по существу представляют собою высоковязкие жидкости или «псевдокаучуки» с повышенной хладотекучестью. СКТ не имеют запаха и вкуса, совершенно нетоксичны, инертны по отношению к физиологическим жидкостям (кровь, желчь и др.), а также гидрофобны. Смеси на основе полисилоксанов получают и перерабатывают на обычном технологическом оборудовании. Однако их

переработку рекомендуют производить на тщательно очищенном оборудовании, не используемом для обработки других видов каучуков и смесей, желательно на специально выделенном участке, так как любые загрязнения в очень малых количествах ухудшают свойства резин и резко снижают срок эксплуатации изделий.

Для получения резин с высокими механическими свойствами необходимо введение в каучук усиливающих наполнителей, из которых наибольшее значение имеет коллоидная кремнекислота. Для снижения стоимости резин вводятся неактивные наполнители, которые могут так же предавать резинам специальные свойства.

При смешении наполнители плохо диспергируются в силоксановых каучуках из-за пониженной вязкости полимера и малых напряжений сдвига, поэтому продолжительность смешения должна быть достаточно велика. Для предотвращения структурирования резиновых смесей в присутствии высоко активной коллоидной кремнекислоты в них вводят специальные стабилизирующие добавки дифенилсиландиол и др.

В рецептах силоксановых каучуков используют обычные светлые наполнители - белую сажу с $S_{уд}=150-300 \text{ м}^2/\text{г}$ зачастую в сочетании с менее активными ее видами ($S_{уд}=50 \text{ м}^2/\text{г}$) или минеральными наполнителями типа оксида титана. Наполняют каучуки также оксидами цинка, алюминия, диатомитами, каолином, переосажденным мелом, иногда техуглеродом.

Для повышения теплостойкости резин в каучуки вводят так называемые термостабилизаторы - Fe_2O_3 (до 10 мас. ч.), TiO_2 (до 20 мас. ч.), печной техуглерод (1 мас. ч.) комплексные соединения или соли церия (около 1 мас. ч.). Но они могут ухудшить физико-механические показатели резин.

Мягчители и пластификаторы не используют ввиду недостаточной технологичности смесей и хорошей морозостойкости резин.

Резиновые смеси на основе СКТ высокопластичны и хорошо формуется на обычном оборудовании.

Вулканизация

Для вулканизации силоксановых каучуков применяются различные пероксиды (бензоила, дикумила, трет-бутила и т.д.) в дозировках от 0,3 до 2 мас. ч. Каучуки, содержащие винильные группы, можно вулканизовать серой с ускорителями, однако этот способ практически не находит применения. Можно применять радиационное облучение.

Процесс осуществляют в две стадии:

I *стадия* при обычных (около 150 °С 10-20 мин.) температурах в прессах, котлах для придания формы изделию.

II *стадия* или термостатирование производится в термостатах, желательно при циркуляции воздуха, при 200 °С в течение 6-24 ч.

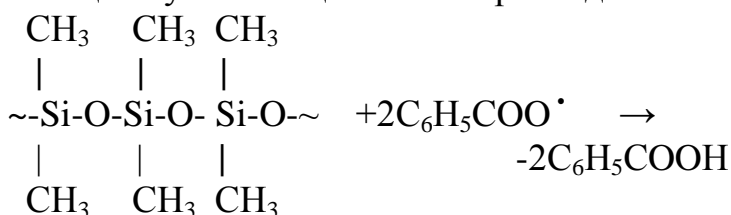
Возможна радиационная вулканизация силоксановых резин.

На первой стадии вулканизации резины содержат некоторое количество побочных продуктов распада пероксидов и низкомолекулярных фракций полимера, которые впоследствии вредно отразятся на свойствах вулканизатов. Для удаления этих примесей и стабилизации свойств резин на второй стадии вулканизации применяется термостатирование в среде горячего воздуха при 200°C в течении 6 часов. Подъем температуры осуществляют постепенно в течение 3 часов. Необходимо, чтобы температура термостатирования была выше температуры эксплуатации изделия. Во время второй стадии вулканизации помимо удаления летучих продуктов, в присутствии кислорода стабилизируется вулканизационная сетка, в которой происходит окисление метиленовых поперечных связей с образованием силоксановых.

Стандартные рецептуры резиновых смесей на основе СКТ

	СКТ	СКТВ-1
Каучук	100,0	100,0
Пероксид бензоила	4,0	-
Пероксид дикумила	-	0,3
Оксид цинка	5,0	-
Коллоидная кремнекислота	50,0	50,0

Реакция вулканизации СКТ перексидом бензоила:



Свойства вулканизатов. Применение.

Свойства резин зависят от вида и количества боковых органических радикалов. Все резины малопрочны (условная прочность при растяжении < 10 МПа, относительное удлинение при разрыве 400-600 %, и сопротивление раздиру до 25 кН/м), неизносостойки, эластичность удовлетворительная (до 45 %), не устойчивы к динамическим нагрузкам.

Однако вулканизаты силоксановых каучуков исключительно стойки ко всем видам старения, действию атмосферных факторов, некоторых агрессивных сред, они физиологически безвредны, превосходят каучуки по морозостойкости. Стойкость к термическому старению может быть еще больше повышена при введении в резиновые смеси оксидов железа (3), а так же некоторых солей железа, например, аксалатов. Прочность технологических вулканизатов в 30-40 раз меньше, чем наполненных.

Газопроницаемость вулканизатов из СКТ выше в 30 раз по азоту по сравнению с НК, за счет низкого уровня межмолекулярного взаимодействия в полимере и большей подвижности молекулярных цепей.

Их тепло-, температуро- стойкость очень высока: изделия могут работать на воздухе при 150° С до 85 тыс. ч.; при 200° С - до 45 тыс. ч.; при 300° С - до 1000 ч.; и при 400° С до 100 ч. При этом резины преимущественно структурируются; в присутствии влаги - деструктируются.

Самые большие объемы силиконовых каучуков используются для электроизоляции проводов, кабелей, монтажных плат электро-, радиотехнической, электронной промышленности, в транспортных средствах, особенно в авиационной, космической технике. Фтор- и нитрилсиликоны используют для изготовления масло-, бензо-стойких изделий.

Благодаря физиологической инертности монолитные и пористые резины используются в пищевой промышленности и особенно широко в медицине: от производства систем для переливания крови, уплотнителей шприцов до изготовления различных протезов - мягких тканей, искусственных клапанов сердца, сосудов и т.д.

Жидкие полимеры холодного отверждения используют в качестве покрытий и герметиков, ими заливают, герметизируют и затем отверждают узлы и детали сложной конфигурации в машиностроении, электронной приборостроительной промышленности и спецтехнике с целью защиты особо ответственных частей изделия от атмосферных факторов, вибраций, влаги, тепла и т. д.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БУТАДИЕНОВЫЕ И БУТАДИЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОПОЛИМЕРЫ

**Карбоксилатные и бутадиен-(метил)винилпиридиновые каучуки.
Получение, состав, строение. Технологические свойства эластомерных
композиций и технические свойства вулканизатов**

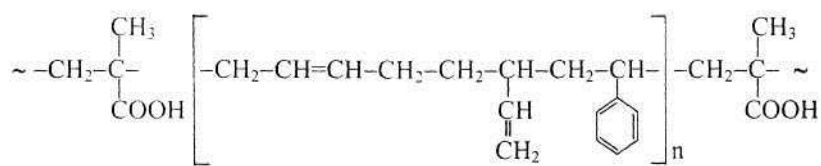
Карбоксилатные каучуки

Введение в молекулу каучука даже небольших количеств химически активных функциональных групп фактически не изменяет состав и структуру молекулярной цепи, но оказывает большое влияние на комплекс его свойств. Наиболее известные из таких каучуков - карбоксилатные, сложноэфирные, винилпиридиновые.

Карбоксилсодержащие (карбоксилатные) бутадиеновые, изопреновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные каучуки получают методом эмульсионной сополимеризации соответствующих мономеров с непредельными карбоновыми кислотами - акриловой, итаконовой и, главным образом, метакриловой кислотой (МАК) при температуре полимеризации 5 - 60°С.

Наибольшее значение в практике приобрели каучуки, содержащие 1 - 2% МАК. В таких сополимерах со статистическим распределением звеньев с карбоксильными группами одна карбоксильная группа приходится на 200

- 300 атомов углерода в главной цепи. Строение карбоксилатного, например, бутадиен-стирольного, каучука может быть изображено формулой:



Для обозначения карбоксилатного каучука к марке основного каучука добавляют индекс, показывающий содержание МАК. Например, СКД-1 обозначает, эмульсионный бутадиеновый каучук с содержанием МАК около 1%; СКС-30-5-карбоксилатный бутадиен-стирольный каучук с содержанием МАК 5%.

Карбоксилатные каучуки аморфны и не кристаллизуются при растяжении. Они выпускаются с молекулярной массой 200-300 тыс. плотность каучуков 930 - 990 кг/ м³, температура стеклования от -45 °С до -70 °С. На стадии выделения каучуков из латекса в них вводят противостарители.

Технологические свойства

При смешении, механической обработке и формовании карбоксилатные каучуки аналогичны исходным каучукам, однако значительно меньше поддаются механической и термоокислительной деструкции. Каучуки легко смешиваются с ингредиентами, а резиновые смеси легко вальцуются и шприцуются; недостатком смеси является липкость к валкам вальцев и каландра при повышенной температурах.

Особенности карбоксилатных каучуков:

- наличие функциональных групп в карбоксилатных каучуках обеспечивает им высокую адгезию к металлам и текстильным материалам, в том числе к шинному корду;
- способность карбоксилатных каучуков к вулканизации по карбоксилатным группам оксидами и гидроксидами поливалентных металлов, полиаминами, гликолями и другими соединениями.

Вулканизация

Наилучшие свойства вулканизатам обеспечивает применение в качестве вулканизирующих агентов оксидов и гидроксидов металлов, которые вводятся в каучук в зависимости от состава резиновых смесей в количествах не менее 3 –5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Вулканизация в этом случае рассматривается как результат сшивания молекулярных цепей каучука через карбоксилатные группы, реагирующие с вулканизирующим агентом.

Эта реакция протекает очень быстро, особенно в присутствии влаги, и поэтому карбоксилатные каучуки обладают повышенной склонностью к подвулканизации.

Ненаполненные вулканизаты карбоксилатных каучуков, полученные при их вулканизации оксидами валентных металлов, обладают высокими прочностными и эластическими свойствами при нормальных температурах. Это объясняется легкой перегруппировкой ионных солевых связей на поверхности частиц оксидов металлов, в результате чего происходит перераспределение напряжений между цепями полимера. При повышении температуры (выше 120 °С) связи ионизированных карбоксильных групп с поверхностью частиц оксида ослабляются и прочность вулканизата резко уменьшается. Такие солевые вулканизаты склонны к течению при высоких температурах под действием сдвиговых напряжений и могут рассматриваться как **ионные термоэластопласты**. Их можно формовать при высоких (около 180 °С) температурах. Вследствие восстановления вулканизационной сетки после охлаждения изделия из этих материалов обладают ценным комплексом свойств, характерным для резин из карбоксилатных каучуков.

Для получения вулканизатов с высокими техническими свойствами и повышенной теплостойкостью обычно сочетают солевую и серную вулканизации. Введение в резиновые смеси активного технического углерода повышает сопротивление раздиру и износостойкость вулканизатов.

Рецептура стандартной резиновой смеси

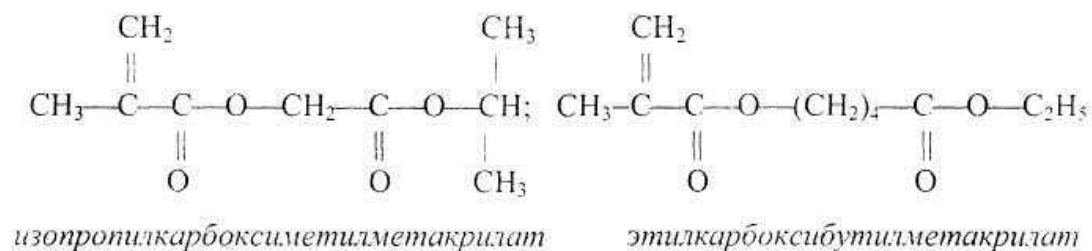
Наименование ингредиентов	Мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	
	ненаполненная	наполненная
Каучук	100,0	100,0
тетраметилтиурамдисульфид	2,0	3,0
Оксид магния	10,0	3,0
Оксид цинка	1,0	1,0
Рубракс	5,0	5,0
Стеариновая кислота	5,0	2,0
Техуглерод К-354	-	30,0

Свойства вулканизатов. Применение.

Карбоксилатные каучуки из-за их высокой склонности к подвулканизации ограниченно применяются в резиновой промышленности, они используются для производства искусственной кожи и резиновой обуви, клеев и отдельных РТИ. Широко используются латексы карбоксилатных каучуков для получения высокопрочных латексных изделий, а так же в качестве основы пропиточных составов, например для шинного корда и других текстильных материалов, что позволяет повысить прочность их связи с резиной.

Сополимеры, содержащие вместо карбоксилатных групп сложноэфирные, обладают ценными свойствами, присущими карбоксилатным каучукам, но не имеют присущего последним недостатка – повышенной склонности к подвулканизации.

Наилучший комплекс свойств имеют сополимеры, в которых метакриловая кислота заменена на изопропилкарбоксиметилметакрилат или этилкарбоксибутилметакрилат.

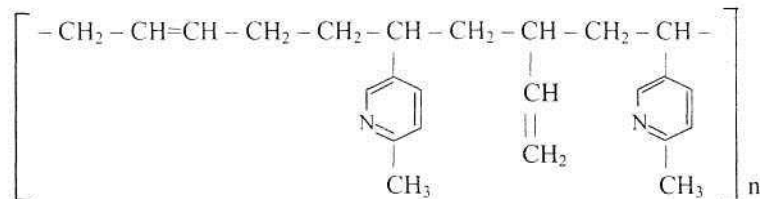


Для каучуков со сложноэфирными группами принято обозначение, характеризующее их состав, например, каучук БНЭФ-26-4И – сополимер бутадиена с 26% МАК и 4% изопропилкарбоксиметилметакрилата, каучук БСЭФ-30-5Э – сополимер бутадиена 30% стирола и 5% этилкарбоксибутилметакрилата.

Образование солевых связей в сложноэфирных каучуках происходит в результате гидролиза сложноэфирных групп при температуре 160-170 °С в присутствие солей и гидроксидов щелочноземельных металлов (как правило, Ca(OH)2) и дигидрата сернокислого кальция. Лучшим комплексом свойств обладают вулканизаты, сочетающие солевые и ковалентные серные связи.

БУТАДИЕН-(МЕТИЛ)-ВИНИЛПИРИДИНОВЫЕ КАУЧУКИ (МВП-КАУЧУКИ)

Бутадиен-метилвинилпиридиновые каучуки получают эмульсионной сополимеризацией бутадиена с винилпиридинами или их алкилпроизводными. Наибольшее применение имеют сополимеры бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина. При сополимеризации происходит статистическое чередование мономерных звеньев.



Получают так же тройные сополимеры бутадиена, 2-метил-5-винилпиридина и стирола или нитрила акриловой кислоты.

Сополимеризацию проводят в среде водных эмульсий обычно при температуре +5°С.

Марки бутадиен-метилвинилпиридиновых каучуков (СКМВП) обозначаются подобно маркам бутадиен-стирольных каучуков. Например,

СКМВП-15АРП обозначает бутадиен-метилвинилпиридиновый каучук с 15% метилвинилпиридина, полученный холодной полимеризацией с использованием регуляторов молекулярной массы в присутствии в качестве эмульгаторов солей синтетических жирных кислот.

Из тройных сополимеров наиболее известны СКС-25-МВП5АРК-сополимеры бутадиена с 25% стирола и 5 % метилвинилпиридина и СКН-15МВП-15А сополимер бутадиена с 15% НАК и 15% метилвинилпиридина холодной полимеризации.

Твердые каучуки выпускаются с молекулярной массой в пределах 50-150 тысяч, имеют широкое ММР, плотность каучуков 910-980кг/м³. Температура стеклования от -70 до -37°С в зависимости от состава молекулярной цепи. Каучуки имеют хорошую растворимость в алифатических и ароматических растворителях. Так как каучуки имеют нерегулярное строение, то они не кристаллизуются в процессе хранения и растяжения, что является причиной низкой прочности резин (2,0-3,0 МПа), полученных вулканизацией серными вулканизирующими системами.

Технологические свойства

Переработка бутадиен-метилвинилпиридиновых каучуков не имеет никаких специфических особенностей по сравнению с БСК одинаковой вязкости. При переработке СКН-15МВП-15А (жесткость по Дефо 25,0 Н) необходимо предварительно осуществлять механическую пластикацию. Каучуки легко смешиваются с ингредиентами. Благодаря наличию пиридиновых групп основного характера, каучук СКМВП-15 имеет повышенную склонность к подвулканизации и высокую скорость вулканизации. По этой причине они очень плохо совулканизируются с каучуками общего назначения. Присутствие МВП-групп в каучуках повышает их адгезию к металлу и клейкость в сравнении с каучуками, не содержащими МВП –групп.

Особенности свойств и переработка МВП – каучуков

Наличие МВП –групп в макромолекулах эластомера обеспечивает каучукам большую гидрофильность, определяющую высокие адгезионные свойства каучука при пропитке текстильных материалов с целью увеличения их прочности крепления к резинам. Вулканизацию можно проводить по двойным связям, например серными вулканизирующими системами, а так же по пиридиновым кольцам, содержащих азот со свободной электронной парой, способной взаимодействовать с сильными минеральными кислотами (соляной, фосфорной), галогенсодержащими органическими соединениями, солями некоторых металлов (хлоридами цинка, кадмия, железа) с образованием комплексных соединений.

Серные вулканизирующие системы из-за высокой скорости вулканизации содержат небольшое количество серы (1,0-1,5 мас.ч.) и ускорителя (сульфенамид Ц - 0,5-0,8 мас.ч.), содержание активаторов общепринятое.

Взаимодействие с минеральными кислотами в присутствии оксидов металлов (главным образом оксида цинка), а так же с солями металлов приводит к резкому изменению свойств каучуков вследствие образования комплексных соединений, служащих специфичными узлами молекулярной сетки с подвижными слабыми координационными связями. При сочетании ковалентных и координационных серных связей можно получить наполненные резины на основе СКМВП-15АРП с высокими прочностными свойствами (20,0-23,0 МПа), прочность ненаполненных резин – 6,0-7,0 МПа.

Наибольший интерес представляет взаимодействие МВП-каучуков с некоторыми галогенсодержащими соединениями (гексахлорпарахлоридом, тетрахлорхиноном, трихлортолуолом), которое обычно происходит в процессе вулканизации.

Реакция вулканизации по пиридиновым кольцам может наступить также в процессе изготовления и переработки смесей при 80-90°C. По этой причине МВП каучуки и проявляют высокую склонность к подвулканизации, что является их существенным недостатком.

Серные вулканизаты наполненные активным техуглеродом характеризуются высокими напряжениями при удлинении, прочностью, эластичностью, износостойкостью, но не обладают маслостойкостью и рядом других ценных свойств.

При вулканизации МВП-каучуков хлорорганическими соединениями (5-20 мас.ч.) в сочетании с серными вулканизирующими системами получают резины, имеющие высокие прочностные свойства и хорошую стойкость к набуханию в алифатических углеводородах, сложных эфирах даже при температурах 150-200°C и действии динамических деформаций.

Резины на основе СКН-15МВП-15А полученные в присутствии комбинированных вулканизирующих систем, превосходят по маслостойкости резины на основе всех других известных полимеров и сополимеров диеновых углеводородов. Активный технический углерод усиливает свойства резин на основе МВП-каучуков, но ухудшает еще в большей степени стойкость к подвулканизации.

Применение вулканизатов и каучуков

Выпускаемый промышленностью двойной сополимер бутадиена и МВП применяется главным образом для изготовления резиновых технических изделий, и в первую очередь прокладочных и уплотнительных деталей, предназначенных для эксплуатации в среде сложных эфиров и других органических жидкостей при температуре от -55 до 150-200°C. Тройной сополимер бутадиена, НАК и МВП обеспечивает получение наиболее стойких к действию масел и органических жидкостей РТИ, эксплуатирующихся в интервале температур от минус 37°C до 150-180°C.

Сополимеры со стиролом, например каучук СКС-25МВП-5АРК, предназначены для изготовления протекторных резин, которые более износостойки, чем резины из СК(М)С.

Однако применение твердых МВП каучуков ограничено из-за их высокой склонности к подвулканизации, что затрудняет их переработку в промышленности. Они применяются в качестве основы клеев для крепления резины с металлом, а так же в виде латексов для пропитки тканей и шинного корда с целью увеличения прочности их связи с резинами.