

На правах рукописи

ХАЛИКОВА САОДАТХОН

**Высокоэластичные композиционные
материалы на основе смеси каучуков**

02.00.06 – ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

ДУШАНБЕ - 2000

Работа выполнена в лаборатории "химии высокомолекулярных соединений" Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и в научно-исследовательской лаборатории "физики прочности полимеров" физического факультета Таджикского государственного национального университета

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук, профессор ТУЙЧИЕВ Ш.Т.

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, академик АН Республики Таджикистан, профессор Марупов Р.М.

кандидат химических наук, доцент Расулов С.Р.

Ведущая организация: Таджикский педагогический университет им. К. Джуроева

Защита состоится 17 мая 2000г. в 9.00 часов на заседании диссертационного совета К 013.02.02. по защитам диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063 г. Душанбе – 63, ул. Айни, 299/2.

E-mail: guli@academy.td.silk.org

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан 15 апреля 2000 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

КАСЫМОВА Г.Ф.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. При создании прорезиненных изделий, обладающих заданными механическими и физико-химическими свойствами, первостепенное значение имеет выбор исходных каучуков. В настоящее время наряду с натуральным каучуком промышленностью выпускаются многочисленные синтетические каучуки с разнообразными функциональными свойствами. Тем не менее, требования к свойствам резин настолько своеобразны, что даже наличие большого ассортимента эластомеров не в состоянии удовлетворить их. Решение этих проблем, не только путем создания новых эластомеров, но и разработкой составов на основе известных каучуков, а также поиском взаимосовместимых смесей каучуков, несомненно, представляют актуальную задачу.

Кроме того, наполнение каучуков сажей или другими добавками также является одним из основных способов создания резинотехнических изделий с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами. Свойства наполненного вулканизата определяются свойствами полимерной матрицы и наполнителя, характером распределения последнего, природой взаимодействия на границе раздела полимера и наполнителя. В свою очередь свойства наполненного полимерного материала существенно зависят также от дисперсности и формы частиц наполнителя, степени и условий наполнения, фазового или физического состояния полимера, природы его звеньев, частоты пространственной сетки. Упрочнение материала в результате наполнения наблюдается в тех случаях, когда наполнитель связан с полимером, а условия наполнения обеспечивают совместную работу обоих компонентов под действием механического напряжения. Последнее условие выполняется при достижении прочного контакта между полимерной матрицей и частицами наполнителя по всей поверхности раздела, что можно достичь путем тонкого регулирования композиционного состава и структуры пространственной сетки.

Цель и задачи исследования. Основная цель диссертационной работы - изучение закономерностей формирования вулканизационной сетки на основе различных каучуков и использование полученных результатов для создания прорезиненных тканей, пригодных для изготовления камеры газовых счетчиков. В соответствии с данной целью задачами исследования были:

оба получения ре-
ационные составы
: смесей, которые
сей и обеспечива-
ий.

(ZnO) марки «ч», наполнителя – сажа марки П-367-Э-30 и пальмитиновая кислота марки «ч». Содержание растворимой части – золь фракции (q), определяли экстрагированием ее из вулканизатов толуолом и рассчитывали по формуле $q = 1 - m_0'/m_0$, используя данные массы образцов до (m_0) и после (m_0') экстракции. Плотность вулканизатов (ρ_a) устанавливали взвешиванием образцов в воздухе (m_0) и метаноле (m). Значение ρ_a рассчитывали по данным трех параллельных опытов используя формулу: $\rho_a = m_0 \rho_m / (m_0 - m)$. Плотность метанола при различных температурах определяли пикнометрическим способом. Полученные результаты, совпадающие с литературными данными, хорошо описываются регрессионным уравнением второго порядка:

$$\rho_m = -8E-07T^2 - 0,0005T + 1,0019 \quad (1)$$

Равновесную степень набухания вулканизатов рассчитывали так же по результатам трех параллельных опытов, используя массы образцов в исходном (m_0) и набувшем, в течение 24 – часов в толуоле (m), состоянии по формуле: $S_{\infty} = (m - m_0)/m_0$.

Структурные параметры, рассчитывали на основании статистической теории строения тетрафункциональной ($f = 4$) вулканизационной сетки, используя следующие, известные системы уравнения:

$$\gamma = (q + \sqrt{q})^4 = M_b / M_t \quad (2)$$

$$V_s = (1 - q)^2 (1 - 2\gamma q) (1 + \gamma q) \quad (3)$$

$$N = 2v = A \cdot \rho_b / M_t \quad (4)$$

$$N_s = V_s N = A \cdot \rho_b / M_{cs} \quad (5)$$

$$\frac{1}{M_{cs}} = \frac{lg(1 - V_s) + V_s + \mu V_s^2}{V_0 \rho_b (V_s^3 - 2V_s^2 / f)} \quad (6)$$

$$\frac{\sigma}{2(\lambda - \lambda^2)} = C_1 + C_2 \lambda^{-1} \quad (7)$$

$$\chi_1 = N_s kT \quad (8)$$

Уравнений (2)-(8) позволяет рассчитать структурные характеристики полимерных сеток – степень сшивания (γ) – среднее число сшитых мономерных звеньев, приходящихся на одну макромолекулу, число общих (N) и активных (N_s) цепей, в единице объема сетки, доля активных цепей (V_s) и молекулярную массу цепей, заключенных между узлами сетки (M_{cs}), а также модуль упругости (C_1).

Экспериментальные величины q , S_{∞} и ρ_m , наряду с рассчитанными величинами молекулярных параметров сетки вулканизатов НК приведены соответственно в табл. 1 и 2. Видно, что величины q и S_{∞} уменьшаются с ростом содержания серы и продолжительности процесса сшивания (Табл. 1). После второй экстракции вулканизата толуолом золь фракция фактически полностью переходит из образцов в раствор. При этом степень набухания образцов, отнесенных к массе геля фракции, естественно увеличивается по сравнению с величиной S_{∞} , рассчитанной с учетом массы обеих фракций.

Табл. 2. Структурные параметры вулканизационных сеток на основе натурального каучука

| Шифр образцов | Степень сшивания | Доля активных цепей, V_s | Число цепей сетки, $N \cdot 10^{-19}$, $1/\text{см}^3$ | Число активных цепей, $N_s \cdot 10^{-19}$, $1/\text{см}^3$ | ММ между узлами сетки, M_p , моль^{-1} | Модуль упругости, C_1 , $\text{Кгс}/\text{см}^2$ |
|---------------|------------------|----------------------------|---|--|---|--|
| НК220 | 1,531 | 0,3156 | 3,198 | 1,009 | 57354 | 0,198 |
| НК225 | 1,693 | 0,3635 | 2,886 | 1,049 | 55033 | 0,206 |
| НК225 | 1,721 | 0,3714 | 2,462 | 0,914 | 63204 | 0,179 |
| НК230 | 1,333 | 0,2498 | 2,865 | 0,716 | 80436 | 0,140 |
| НК320 | 1,842 | 0,4034 | 7,417 | 2,992 | 19655 | 0,592 |
| НК420 | 2,236 | 0,4912 | 7,123 | 3,499 | 16846 | 0,692 |
| НК520 | 2,860 | 0,5917 | 8,162 | 4,829 | 12224 | 0,955 |
| НК330м | 1,751 | 0,3795 | 3,411 | 1,294 | 45670 | 0,259 |
| НК330б | 1,286 | 0,2331 | 5,910 | 1,377 | 42831 | 0,276 |
| НК315н | 2,892 | 0,5959 | 7,181 | 4,279 | 15397 | 0,850 |
| НК320н | 2,411 | 0,5234 | 8,449 | 4,422 | 15063 | 0,878 |
| НК330н | 2,648 | 0,5617 | 7,395 | 4,154 | 15753 | 0,825 |
| НК330н* | 2,745 | 0,5759 | 7,048 | 4,059 | 16233 | 0,806 |

В полном соответствии со статистической теорией строения вулканизационной сетки, с ростом величины γ одновременно возрастает значение параметров N , N_s , V_s , а молекулярная масса цепей между узлами сетки падает.

Табл. 1. Содержание золь фракции, степени набухания и плотности резины на основе натурального каучука

| Шифр образцов | Относительное содер. золь-фракц. | | | Степень набухания, г/г | | | | Плотность вулканиза, г/см ³ | Модуль упругости, С ₁ , кг/см ² |
|---------------|--|--|----------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--|---|
| | После перв. экстракции, w ₁ | После втор. экстракции, w ₂ | Сумма, w | После втор. экстр. S ₂ | Ист. степень набух. S _{ист1} | Ист. степень набух. S _{ист2} | | | |
| | | | | | | | После перв. экстр. S ₁ | | |
| НК220 | 0,1416 | 0,0612 | 0,2028 | 7,91 | 10,93 | 10,46 | 11,96 | 0,961 | 0,196 |
| НК225 | 0,1520 | 0,0216 | 0,1736 | 9,40 | 11,46 | 11,58 | 11,73 | 0,959 | 0,206 |
| НК225 | 0,1291 | 0,0403 | 0,1694 | 9,14 | 12,09 | 11,23 | 12,65 | 0,960 | 0,179 |
| НК230 | 0,1890 | 0,0612 | 0,2502 | 9,70 | 13,55 | 13,06 | 14,58 | 0,956 | 0,140 |
| НК320 | 0,1426 | 0,0098 | 0,1524 | 6,14 | 8,46 | 7,41 | 8,46 | 0,977 | 0,592 |
| НК420 | 0,1083 | 0,0118 | 0,1201 | 5,81 | 5,92 | 6,44 | 5,92 | 0,979 | 0,692 |
| НК520 | 0,0753 | 0,0000 | 0,0753 | 4,74 | 4,96 | 5,21 | 4,96 | 0,981 | 0,955 |
| НК330м | 0,1018 | 0,0632 | 0,165 | 8,420 | 9,492 | 10,220 | 10,194 | 0,982 | 0,259 |
| НК330б | 0,0863 | 0,1777 | 0,264 | 7,068 | 7,563 | 10,263 | 9,868 | 0,980 | 0,276 |
| НК315н | 0,0664 | 0,0076 | 0,074 | 5,693 | 4,700 | 6,244 | 4,746 | 1,094 | 0,850 |
| НК320н | 0,0869 | 0,0125 | 0,099 | 4,639 | 4,532 | 5,261 | 4,611 | 1,107 | 0,878 |
| НК330н | 0,0761 | 0,0093 | 0,085 | 4,424 | 4,800 | 4,925 | 4,855 | 1,087 | 0,825 |
| НК330н* | 0,0648 | 0,0157 | 0,081 | 5,771 | 4,790 | 6,366 | 4,884 | 1,094 | 0,806 |

Состав вулканизуемой смеси (мас.ч): НК-100; сера - первая цифра в шифре образца; ТЭДС - 2; окись цинка - 5; пальмитиновая кислота - 1; температура вулканизации - 143 °С; время - последние две цифры в шифре образца; мин. *д* - наполненный сажей марок П-367-Э - 30; *м* и *н* - время допослевулканизации T=143 °С, соответственно за 30 и 15 минут. В остальных случаях около 10 минут.

При этом, с ростом содержания серы, происходит более быстрый рост величины Na, чем N, что свидетельствует об улучшении качества сетчатого полимера.

Из табл. 1 следует, также, что при прочих равных условиях, наполненные вулканизаты имеют более высокую плотность, более низкую набухаемость и содержат меньшее количество золь фракции. При наполнении, возрастает степень сшивки, значительно увеличивается число активных цепей при почти одинаковом их общем содержании в ненаполненных образцах и уменьшается среднее значение молекулярной массы между узлами сшивки (табл.2).

Таким образом, экспериментальные результаты - золь фракции, степень набухания и плотность - полученные для вулканизатов, изготовленные при различных условиях реакции сшивания макромолекул НК, в соответствии со статистической теорией высокой эластичности, могут быть использованы при расчете молекулярных параметров пространственной сетки. Установленные закономерности являются основой для подбора исходных параметров при формировании резиновых изделий с заданными физико-механическими свойствами.

2. Вулканизаты на основе изопренового и бутадиен-стирольного каучуков и их смесей с натуральным каучуком

Резиновые смеси на основе комбинации каучуков представляют гетерогенные системы, характер которых зависит как от типов смешиваемых эластомеров, так и от технологии изготовления. Натуральный и изопреновый каучуки, из-за наличия двойных связей в каждом мономерном звене, представляются удобным объектом для серной вулканизации. Введение бутадиен-стирольного каучука в эту систему может улучшить адгезионные свойства резиновой основы к соответствующим тканям, за счет стирольного компонента.

В табл. 3 приводятся три основных экспериментальных параметра, являющихся исходными для расчета структурных характеристик вулканизационной сетки. Видно, что при прочих равных условиях среды не наполненных вулканизатов наилучшие показатели проявляет изопреновый каучук, хотя НК имеет лучшую эластичность (Табл. 3. графа А). В то же время последний образец содержит значительное количество золь фракции, и следует ожидать проявление им остаточной деформации. В аналогичных условиях СКС-30 практически не вулканизуется.

Табл. 3. Физико-химические свойства вулканизатов на основе НК, СКС-30, СКИ-3 и их смесей

| Шифр образцов | Состав НК-СКС-СКИ | Относительное содержание золь фракц. | | Степень набухания, г/г | | Плотность, г/см ³ |
|--|-------------------|--------------------------------------|--------|------------------------|--------|------------------------------|
| | | А | Б | А | Б | |
| НК14320 ^{4*} | 100-00-00 | 0,0580 | 0,0580 | 5,883 | 5,883 | 0,955 |
| НК14320 ^{4*} | 100-00-00 | 0,1222 | 0,1222 | 5,920 | 5,920 | 0,979 |
| НК14320 ^{4*} | 100-00-00 | 0,0650 | 0,0830 | 3,283 | 4,171 | 1,220 |
| НК14320 ^{4*} | 100-00-00 | 0,0498 | 0,0550 | 4,764 | 5,308 | 1,043 |
| СКИ14320 ^{4*} | 00-00-100 | 0,0920 | 0,0920 | 4,654 | 4,654 | 0,956 |
| СКИ14320 ^{4*} | 00-00-100 | 0,0690 | 0,0870 | 4,111 | 5,212 | 1,158 |
| СКС14320 ^{4*} | 00-100-00 | 0,1720 | 0,2180 | 4,641 | 5,885 | 1,242 |
| СМ12330 ^{н³(15)} | 20-15-65 | 0,2292 | 0,2310 | 9,080 | 10,382 | 1,087 |
| СМ13330 ^{н³(15)} | 20-15-65 | 0,1110 | 0,1170 | 4,415 | 5,126 | 1,059 |
| СМ14315 ^{н³(15)} | 20-15-65 | 0,1095 | 0,1330 | 4,349 | 5,058 | 1,053 |
| СМ14320 ^{н³(15)} | 20-15-65 | 0,0602 | 0,0580 | 4,597 | 5,196 | 1,028 |
| СМ14320 ^{н³(15)} | 20-15-65 | 0,1620 | 0,1660 | 6,047 | 6,895 | 1,064 |
| СМ14320 ^{н³(70-1)} | 10-70-20 | 0,1637 | 0,2080 | 4,038 | 5,120 | 1,150 |
| СМ14325 ^{н³(15)} | 20-15-65 | 0,0964 | 0,1000 | 3,871 | 4,490 | 1,069 |
| СМ14330 ^{н³(05)} | 20-05-75 | 0,0237 | 0,1040 | 2,464 | 4,227 | 1,145 |
| СМ14330 ^{н³(10)} | 20-10-70 | 0,0271 | 0,1110 | 2,152 | 4,435 | 1,054 |
| СМ14330 ^{н³(15)} | 20-15-65 | 0,0860 | 0,1110 | 3,460 | 4,435 | 1,071 |
| СМ14330 ^{н³(15)} | 20-15-65 | 0,0820 | 0,1040 | 3,330 | 4,227 | 1,087 |
| СМ14330 ^{н³(15)} | 20-15-65 | 0,1139 | 0,1260 | 4,034 | 4,711 | 1,054 |
| СМ14340 ^{н³(15)} | 20-15-65 | 0,1241 | 0,1850 | 4,047 | 4,923 | 1,059 |
| СМ15330 ^{н³(15)} | 20-15-65 | 0,1064 | 0,1090 | 3,659 | 4,635 | 0,989 |

Состав вулканизирующей смеси (мас. ч.): НК - 100; СКС-30-цифры в скобке шифре образцов; СКИ-3 - оставшихся до 100 от суммы мас. ч. НК и СКС-30; сера - ° - 1,0; ** - 1,5; 2° - 2; 3°-3; 4° - 4; ТЭТДС - 2; окись цинка - 5; пальмитиновая кислота - 1; Температура вулканизации - первые три цифры в шифре образцов °С; парафин-0,3; Н - наполненные сажей П-367-Э-30; время - последние две цифры в шифре образцов, мин. А - данные без учета содержания сажи; Б-данные с учетом содержания сажи.

При добавлении сажи все параметры вулканизационных сеток значительно улучшаются. Резина на основе СКИ-3, при практически одинаковом содержании золь фракции, имеет лучшую эластичность, чем НК, а вулканизат на основе СКС-30, хотя уступает по значениям соответствующих параметров первых двух образцов, величина их значительно лучше, чем для не наполненных каучуков. Частичное улучшение свойств наполненных вулканизатов кажущееся, поскольку уменьшение массы образцов после экстракции растворителем происходит за счет полимерной матрицы

Естественно учет этого фактора, приводит к изменению значений обоих параметров (Табл. 3, графы Б).

Расчет поправочной массы проводили по формуле:

$$m_k = (m_0 * m_c) / \sum m \quad (11),$$

где,

m_c — масса сажи,

$\sum m$ — суммарная масса резиновой смеси.

При наполнении вулканизатов сажей, при постоянстве содержания других компонентов исходной реакционной среды, значение q и S_{∞} для НК уменьшается, в то время как для СКИ-3, в пределах ошибки опыта эти параметры остаются без изменения. Это указывает на сложность механизмов вулканизации и близость структуры трехмерных сеток, сформировавшихся на основе обоих каучуков. При учете содержания сажи величины q и S_{∞} резко увеличиваются, причем это изменение является различным для каучуков различной природы (Табл. 3), что связано, по-видимому, с различной степенью завершенности реакции сшивания каучуков. С другой стороны, отмеченная разность параметров может характеризовать эффективность протекания реакции вулканизации. Среди представленных примеров (табл. 3) наилучший показатель имеется у образца СМ14320^{н³(15)}, который, действительно, завулканизован лучше, чем другие составы. Наблюдаемый эффект нами использован в качестве теста для характеристики эффективности вулканизирующей способности различных резиновых смесей. По этому показателю наилучшую вулканизирующую способность имеет состав СМ14320^{н³(15)}, а наихудшую СМ14330^{н³(05)} (Рис. 1 и 2).

Таким образом, при учете содержания сажи в вулканизатах, происходит не только изменение значений соответствующих экспериментальных параметров, но и, выявляются новые особенности формирования структуры трехмерной сетки.

Исходя из этого, при расчете структурных параметров вулканизационной сетки для наполненных каучуков, нами во всех случаях проводилась поправка на массу наполнителя.

Структурные параметры сетки, с учетом поправки на массу наполнителя приводятся в табл. 4, где представлены также показатели ненаполненных образцов НК и СКИ-3. При прочих равных условиях наилучшие показатели имеются у образцов НК и СКИ-3, а формирование структуры трехмерной сетки наполненного вулканизата на основе СКС-30 до конца не завершается.

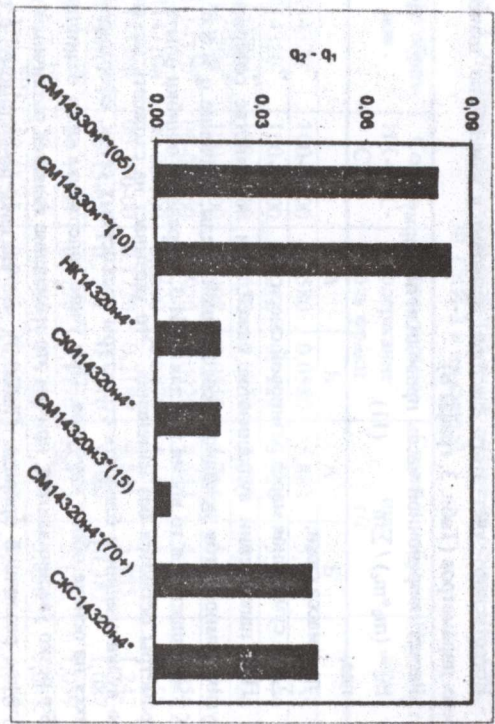


Рис. 1. Величина $S_2 - S_1$ для различных вулканизатов

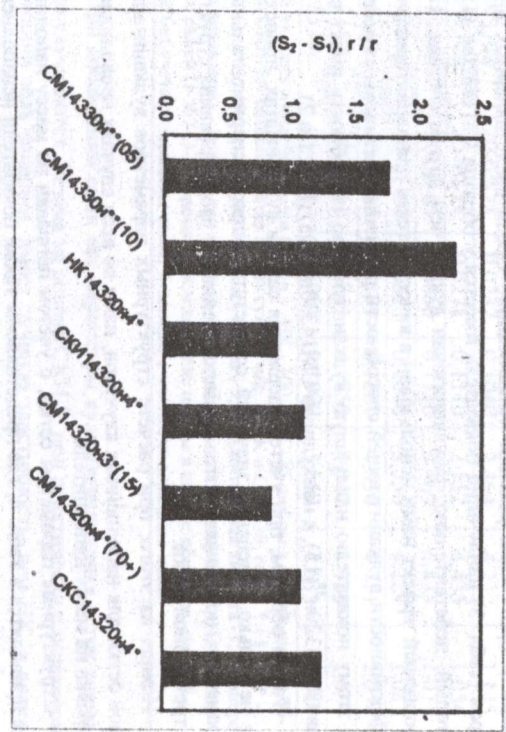


Рис. 2. Величина $S_2 - S_1$ для различных вулканизатов

Табл. 4. Структурные параметры вулканизационных сеток на основе различных каучуков наполненных сажей*

| Шифр состава | Объемная доля полимера в набухшей системе, V _r | Конц. актив. цепей, 1/M _(ca) , моль/г | Степень сшивания | Доля активных цепей, V _a | Число активных цепей, N _a , 1/см ³ | Число цепей сетки, N _c , 1/см ³ | Молек. мас. между узлами сетки, M _n , моль ⁻¹ | Температура опыта, °C | Модуль упругости, C ₁ , Кгс/см ² |
|--------------|---|--|------------------|-------------------------------------|--|---|---|-----------------------|--|
| НК14320* | 0,1351 | 6,44E-05 | 3,346 | 0,6483 | 3,70E+19 | 5,71E+19 | 15537 | 9,8 | 0,737 |
| НК14320* | 0,1316 | 5,94E-05 | 2,120 | 0,4676 | 3,50E+19 | 7,48E+19 | 16846 | 10 | 0,697 |
| НК14320M* | 0,1472 | 6,05E-05 | 2,695 | 0,5687 | 4,44E+19 | 7,81E+19 | 16528 | 7,5 | 0,878 |
| НК14320M* | 0,1369 | 6,06E-05 | 3,454 | 0,6589 | 3,81E+19 | 5,78E+19 | 16499 | 7,6 | 0,752 |
| СКИ14320* | 0,1648 | 9,89E-05 | 2,530 | 0,5433 | 5,69E+19 | 1,05E+20 | 10113 | 10,1 | 1,135 |

Существенное изменение свойств вулканизатов происходит при изготовлении смеси на основе этих трех каучуков. В этом ряду с уменьшением содержания СКС-30 и одновременном увеличении количества СКИ-3 происходит значительное снижение доли золь фракции (Табл. 3), однако они уступают по значениям модулю упругости образцов, полученных из отдельных каучуков (Табл. 4). Данные табл. 3 указывают на то, что влияние природы каучуков на свойства вулканизатов является более существенным, чем параметров вулканизации. При уменьшении содержания СКС-30 в составе резиновой смеси от 100 до 5 мас. ч. эффективность вулканизации значительно возрастает, о чем свидетельствует снижение величин q и S_{∞} в соответствующих вулканизатах (табл. 4).

При постоянном составе каучуков в полной мере проявляется влияние параметров реакции вулканизации на структуру сетки. Показано, что оптимальное значение степени сшивки (γ) и концентрации активных цепей ($1/M_{ca}$) достигается в области температуры 133-150°C и продолжительности

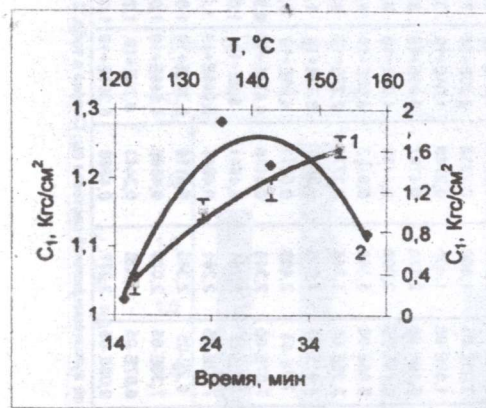


Рис. 3. Зависимость модуля упругости резины от температуры (1) и продолжительности вулканизации (2).

продолжительности процесса 20-30 минут. В этих же условиях происходит формирование наилучших значений количества и доли активных цепей. Наилучшие значения модуля упругости вулканизатов достигаются при продолжительности вулканизации 20-30 минут, в то время как с ростом температуры она непрерывно увеличивается (рис. 3).

Таким образом, использование смеси каучуков в качестве исходных материалов при создании вулканизатов и варьирование их состава наполнителями раскрывает широкую возможность регулирования молекулярных параметров, получаемых резиновых основ, и выявляются новые особенности формирования структуры трехмерной сетки.

3. Зависимость механических свойств вулканизатов от степени сшивки

Исследования механических свойств вулканизатов были выполнены на примере образцов, на основе НК и смеси каучуков с 15 мас. ч. СКС-30. Зависимость деформации и напряжения была получена в режиме ступенчатого и непрерывного нагружения. Постепенное увеличение нагрузки проводили до тех пор, пока не достигали разрывов образцов. На каждой ступени нагружения снимали значение деформации. На отдельных образцах была изучена зависимость напряжения от удлинения в режимах нагружения и разгрузки, доводя деформацию до предразрывной области.

Данные по изучению механических свойств различных вулканизатов представлены в табл. 5, которые, указывают на то, что во всех изученных системах вулканизация осуществляется в полной мере. Это видно, в частности, из такого показателя как остаточная деформация, величина которой совпадает со значением этого же параметра, полученного для стандартной резины на основе НК.

В тоже время, величина разрывного удлинения превосходит значение аналогичного параметра для стандартной резины в 2-3 раза, что характеризует высокую эластичность полученных вулканизатов.

С ростом содержания серы, прочность вулканизатов НК увеличивается, достигая максимального значения в области около 5 мас. ч. В этих условиях разрывное удлинение закономерно уменьшается, что находится в рамках общих представлений статистической теории высокоэластичности. В соответствии с целью настоящей работы важным является то, что даже для вулканизатов, содержащих высокую концентрацию серы величина разрывного удлинения, составляет более 1000 % или примерно 1,5 раза больше, чем для стандартной резины.

Важным параметром, существенно влияющим на механические свойства вулканизатов, является продолжительность процесса сшивки. Действие этого параметра на процесс вулканизации было изучено на примере смеси трех каучуков (Табл. 5, температура вулканизации 143 °C). Видно, что оптимум процесса сшивания наступает при продолжительности реакции 10-15 минут, после которого, скорее всего, наступает снижение степени сшивания (реверсия вулканизации), что обуславливает уменьшение величины разрывного напряжения и падение эластичности образцов. Скорость вулканизации существенно зависит от температуры процесса. Как

ожидалось и в этом случае, с увеличением температуры механические свойства вулканизатов ухудшаются. Оптимумом вулканизации следует считать температуру около 130 °С, после которой, наблюдается снижение, как разрывного напряжения, так и разрывной деформации (Табл. 5).

Табл. 5. Механические показатели вулканизатов из НК и смеси каучуков[#]

| Шифр образцов | Сопротивление разрыву, мН/м ² | Напряжение при удлинении, мН/м ² | | Относительное удлинение, % | Остаточное удлинение, % |
|----------------------------|--|---|-------|----------------------------|-------------------------|
| | | 100% | 500% | | |
| НК14320 ^{2*} | 3,30 | 0,175 | 0,515 | 2270 | 20 |
| НК14320 ^{3*} | 7,48 | 0,427 | 1,545 | 1700 | 10 |
| НК14320 ^{4*} | 6,78 | 0,194 | 1,077 | 1335 | 10 |
| НК14320 ^{5*} | 8,40 | 0,333 | 0,900 | - | 16 |
| НК14320н ^{3*} | 5,10 | 0,385 | 1,442 | 1320 | 36 |
| СКИ14320 ^{4*} | 8,26 | 0,295 | 0,826 | 2800 | 40 |
| СМ15330н ^{3*(15)} | 3,30 | 0,435 | 1,413 | 1140 | 16 |
| СМ13330н ^{3*(15)} | 11,09 | 0,364 | 1,409 | 2600 | 40 |
| СМ14325н ^{3*(15)} | 8,80 | 0,313 | 1,579 | 2350 | 40 |
| СМ14340н ^{3*(15)} | 3,00 | 0,347 | 1,667 | 820 | 36 |
| СМ14315н ^{3*(15)} | 9,40 | 0,374 | 1,368 | 2390 | 36 |

[#]-расшифровка составов вулканизуемых смесей см. Табл. 3

Механические свойства резины, зависят от природы и состава исходных каучуков, степени их наполнения сажей или другими агентами. В табл. 5 приводятся основные показатели резины, полученные при механическом испытании вулканизатов на основе НК, СКИ-3 и их смеси с СКС-30. Видно, что по таким показателям, как остаточная деформация НК является самым лучшим, а по показателю эластичности предпочтение следует отдавать изопреновому каучуку. Показатели прочности и модуля имеют небольшие различия между исследованными образцами, и все они обладают достаточной прочностью, удовлетворяющей задаче, поставленные в данной работе.

Таким образом, вышепредставленные данные взаимосвязи параметров вулканизации и механические показатели полученных резин указывают на высокую эффективность выбранного состава вулканизирующих агентов и на возможность создания на их основе изделий, обладающих высокой эластичностью.

4. Прорезиненные ткани на основе смеси каучуков

Прорезиненные ткани относятся к группе резинотехнических изделий. Это ткани, пропитанные или покрытые с одной или с двух сторон резиной. Такая конструкция, как правило, приводит к возрастанию прочности при растяжении, эластичности и наличие сопротивления к расслаиванию, а также непроницаемости или избирательной проницаемости по отношению к различным газам и жидкостям. Тканевая основа обеспечивает их механическую прочность, резиновое покрытие - стойкость к воздействию различных сред.

В данной работе для изготовления прорезиненных тканей был использован материал на основе ацетата целлюлозы. На поверхность ткани с двух сторон с помощью щетки наносили резиновый клей от 4 до 10 раз, высушивали и вулканизовали в различных условиях. Клей изготавливались путем растворения свальцованных резиновых смесей, предварительно набухших в бензине. Для этого использовали мелко нарезанные резиновые смеси, добавляли бензин в соотношениях 1:3 и, для достижения равновесия, оставляли в течение суток, после чего соотношение резина : бензин доводили до 1 : 6, при интенсивном перемешивании раствора.

При расчете молекулярных и структурных параметров вулканизационной сетки резиновой основы, проводили поправку на массу сажи и ткани. Эти результаты включены в табл. 6, из которой видно, что свойства прорезиненных тканей существенным образом зависят от природы каучуков и состава исходной вулканизирующей смеси.

Табл. 6. Физико-химические характеристики вулканизатов прорезиненных тканей, полученных из различных составов[#]

| Параметры | СМ143 30н ^{3*(15)} | СМ143 30н ^{3*(10)} | СМ143 20н ^{3*(05)} | НК143 20 ^{2*} | НК143 20н ^{2*} | СМ143 20н ^{2*(15)} |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| q | 0,1164 | 0,5323 | 0,1520 | 0,1891 | 0,1649 | 0,2606 |
| ρ, г/см ³ | 1,123 | 1,286 | 1,138 | 1,180 | 1,232 | 1,212 |
| S, г/г | 1,939 | 1,425 | 4,159 | 6,227 | 5,146 | 4,578 |

[#]- шифр образцов см. табл.3.

При прочих равных условиях, как по критерию набухаемости, так и по содержанию золь фракции, наилучшие показатели имеются у вулканизата СМ14320н^{3*(05)} состава на основе НК, в особенности у его наполненного образца. Эти образцы при умеренном содержании золь фракции обладают значительной набухаемостью, что дает основание ожидать проявления ими высокой эластичности. При увеличении содержания серы в

резиновой смеси до 3 мас. ч., вулканизат, содержащий 15 мас. ч. СКС-30 имеет самое низкое содержание золь фракции. Этот показатель для образца СМ14330н^{3*}(15), почти 1,5 раза меньше, чем для вышеперечисленных составов. Однако, вулканизаты такого состава имеют низкую набухаемость, что является их отрицательным качеством по сравнению с образцами на основе НК и составом СМ14320н^{**⁽⁰⁵⁾}. Аналогичная информация была получена при расчете структурных параметров вулканизационной сетки, которые также, указывают на то, что по всем параметрам наилучшие показатели имеются у образцов СМ14320н^{**⁽⁰⁵⁾}, НК14320^{2*} и НК14320н^{2*}. Особенно важным является значение модуля упругости, которое у испытанных вулканизатов наиболее низкое, свидетельствующее об их высокой эластичности.

Исходя из этого, в качестве резиновой основы для производственного испытания выбран состав СМ14320н^{**⁽⁰⁵⁾}, из которого в условиях производства, были изготовлены более 30 ячеек из прорезиненных тканей для камеры газовых счетчиков. Производственные испытания показали, что полученные прорезиненные ткани, смонтированные в газовые камеры счетчиков, являются работоспособными при минимальном давлении 20-30мм водного столба. Полученные данные свидетельствуют о высокой эластичности этих прорезиненных тканей, и они были рекомендованы для крупномасштабного производства. Способ был внедрен в условиях производства на базе ПО "Таджиктекстильмаш", г. Душанбе.

Рассмотрение вышеприведенных экспериментальных результатов, по изучению физико-химических и механических свойств вулканизационной сетки, свидетельствует о плодотворности основной идеи, заложенной при изготовлении прорезиненных тканей, заключающейся в наличии связи молекулярной структуры сетчатых полимеров и деформационно-прочностных характеристик получаемых материалов. Широкие испытания вулканизационной сетки и прорезиненных тканей на их основе в условиях производства подтверждают сделанные в работе выводы о пригодности смеси каучуков в качестве резиновой основы мембран газовых счетчиков.

Выводы

1. Изучено формирование вулканизационной сетки и прорезиненной ткани на ее основе, с использованием натурального и синтетического каучуков, их смесей, в том числе саженасыщенных составов, приводящих к получению изделий, обладающих высокой эластичностью и комплексом фи-

зико-механических свойств, обеспечивающих их применение в качестве мембран газовых счетчиков.

2. Исследованы реакции образования вулканизационной сетки на основе натурального, изопренового, бутадиен стирольного каучуков и их смесей в зависимости от содержания серы, количества и природы ускорителей вулканизации, температуры и продолжительности процесса. Определено содержание золь и гель фракций, степень набухания и плотность полученных образцов, что явилось основой для оценки таких важнейших молекулярных параметров сетки, как степень сшивания (γ), число обших (N) и активных цепей (N_a), доля активных цепей (V_a), молекулярные массы сшитого в сетку полимера (M_{ca}) и модуль упругости (C_1).
3. Показано, что для вулканизатов натурального каучука (НК), в полном соответствии со статистической теорией строения вулканизационной сетки, с ростом величины γ одновременно возрастает значение параметров N , N_a , V_a , а молекулярная масса цепей между узлами сетки падает. При этом, с увеличением содержания серы, происходит более быстрый рост величины N_a , чем N , что свидетельствует об улучшении качества сетчатого полимера.
4. Установлено, что при наполнении каучуков сажей, увеличивается эффективность процесса вулканизации, приводящая к улучшению физико-механических свойств полученных образцов. При учете содержания сажи в вулканизатах, относительное содержание золь фракции и степень набухания, по сравнению с ненаполненными образцами, увеличивается; причем это изменение является различным для каучуков различной природы, что было использовано в качестве показателя характеризующего эффективность протекания реакции вулканизации. Выявлено значительное изменение свойства вулканизатов при изготовлении смеси НК, СКИ-3 и СКС-30. В широкой области изменения составов продемонстрировано более существенное влияние природы каучуков на свойства вулканизатов, чем параметров вулканизации. Оптимизирован способ получения вулканизатов смеси каучуков, с улучшенными физико-механическими показателями.
5. Исследованы механические свойства вулканизатов НК, его смеси с СКИ-3 и СКС-30, в широкой области варьирования состава каучуков в режиме ступенчатого и непрерывного нагружения до достижения разрывов образцов. Определены величины остаточной деформации, модуль упругости при 100 и 500%-ной деформации и разрывное удлинение в зависимости от содержания серы, температуры вулканизации, продолжительности

рсакции и состава резиновой смеси. Показано, что для исследованных систем, при прочих равных условиях, величина разрывного удлинения превосходит значение аналогичного параметра для стандартной резины в 2-3 раза, что характеризует высокую эластичность полученных вулканизатов и большую эффективность выбранного состава вулканизирующих агентов.

6. Разработан способ нанесения резиновой основы на поверхность ткани и продемонстрирована неизменность ее показателей в составе композиции. Получены, в условиях производства, опытные партии прорезиненной ткани, обеспечивающие эластичность и прочность резиновой основы, газонепроницаемость и другие показатели, обеспечивающие использование изделия в качестве мембран газовых счетчиков. Способ внедрен в производство мембран для газовых счетчиков на базе ПО "Таджиктекстильмаш", Министерства оборонной промышленности Республики Таджикистан.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Халикова С. Х., Туйчиев Ш.Т. О набухаемости вулканизационной сетки на основе натурального каучука. // Вестник Педагогического Университета, серия естественных наук, Душанбе. - 1999. - №3. - С.11-16.
2. Халиков Д. Х., Туйчиев Ш. Т., Халикова С. Х. Вулканизационные сетки на основе натурального каучука. // Изв. АН Р.Таджикистан, отд. физ.-мат.хим. наук. - 1999. - №1. - С.16-21.
3. Халикова С.Х., Туйчиев Ш.Т. Вулканизационные сетки на основе натурального и синтетического каучуков. // The 2nd Beremizhanov's Congress on Chemistry and Chemical Technology. The 5th International Symposium of Scientists of Turckic Languages Countries on Polymers and Polymer Composites. PROCEEDINGS. Almaty. - 1999. - P. 258-260.
4. Халикова С. Х., Туйчиев Ш.Т. Саженаполненные вулканизаты на основе натурального каучука. «Наука о полимерах на пороге XXI века» // Международный Симпозиум, Тезисы докладов, Ташкент. - 1999. - С. 156-157.
5. Ёсиев С., Нуралиев Д., Табаров С., Халикова С., Мухаммадиева А., Юлдашев И., Туйчиев Ш. Исследование структуры и механических свойств вулканизатов натурального каучука. // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвященной 1100-летию государства Саманидов. - С. 48

6. Халикова С., Туйчиев Ш.Т. Структура пространственной сетки вулканизатов натурального каучука. // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвященной 1100-летию государства Саманидов. - С. 57
7. Халикова С., Туйчиев Ш.Т. Вулканизационные сетки на основе смеси каучуков. // Докл. АН Республики Таджикистан. - Том 42. - №2. - 1999. С. 69-75.
8. Туйчиев Ш.Т., Халикова С., Табаров С.Х., Нуралиев Д.С. Механические свойства вулканизатов на основе смеси каучуков. // Вестник Таджикского национального университета. Душанбе. - 1999. - №1. - С. 107-111.