

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
НИЖНЕКАМСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ФИЛИАЛ)
ГОСУДАРСТВЕННОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧЕРЕЖДЕНИЯ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ТЕХНОЛОГИЯ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

учебное пособие

Казань
КГТУ
2009

Составители: доц. Т.Б. Минигалиев
проф. В.П. Дорожкин

Технология резиновых изделий: учебное пособие / сост.: Т.Б.Минигалиев, В.П.Дорожкин.– Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009.– 236с.

В пособии рассмотрены вопросы рецептуростроения, совместимости каучуков, оптимизации состава резиновых смесей. Уделено внимание процессам экструзии и каландрования резиновых смесей. Рассмотрены вопросы связи структуры получаемых резин с их физико-механическими свойствами. Также рассмотрены вопросы адгезии резин к армирующим материалам.

Предназначено для студентов - технологов специальности «Технология переработки пластмасс и эластомеров»

Подготовлено на кафедре химической технологии Нижнекамского химико-технологического института.

Печатается по решению методического совета НХТИ

Рецензенты: Гл. инж. ОАО «Нижнекамскшина»,
к.т.н. А.А. Нелюбин
доц., к.т.н. А.Г.Кутузов

Оглавление

1	Принципы составления рецептур резиновых смесей	11
1.1	Принципы составления базовых рецептов резиновых смесей	11
1.2	Ингредиенты резиновых смесей	14
1.2.1	Каучуки	15
1.2.2	Наполнители	22
1.2.3	Пластификаторы и мягчители	30
1.2.4	Вулканизирующая группа	34
1.2.5	Противостарители	49
1.3	Пример составления базового рецепта резиновой смеси	56
1.4	Оптимизация рецептур резиновых смесей	63
1.5	Контрольные задания	65
2	Совместимость многокомпонентных систем	71
2.1	Термодинамическая совместимость полимеров	71
2.2	Методы оценки термодинамической совместимости полимеров	76
2.2.1	Определение теплоты смешения полимеров	77
2.2.2	Определение соотношений параметров растворимости полимеров	77
2.2.3	Изучение свойств смесей растворов полимеров	81
2.2.4	Определение температуры стеклования смесей полимеров	82

2.2.5	Изучение изменения динамического модуля и гистерезисных потерь	83
2.2.6	Метод радиотермолюминесценции	83
2.2.7	Оптические методы	83
2.2.8	Определение взаимной растворимости полимеров	84
2.2.9	Изучение физических и механических свойств смесей полимеров	85
2.3	Технологическая совместимость	85
2.3.1	Влияние процесса смешения на технологическую совместимость полимеров	87
2.3.2	Влияние распределения наполнителей на технологическую совместимость полимеров	89
2.3.3	Влияние вулканизации на технологическую совместимость полимеров	90
2.3.4	Методы оценки технологической совместимости полимерных композиций	93
2.4	Распределение каучуков друг в друге на уровне микрообъемов, образование структуры «сетка в сетке»	95
3	Методы оптимизации технологических процессов и исследований	97
3.1	Случайная величина и её свойства	97
3.1.1	Понятие о случайной величине	97
3.1.2	Математическое ожидание и дисперсия случайной величины	99
3.2	Математическая модель технологического процесса. Планирование эксперимента. Применение математических моделей	102
3.2.1	Полный факторный эксперимент	103
3.2.2	Дробный факторный эксперимент	105
3.2.3	Последовательный симплекс-метод (ПСМ)	110
3.2.4	Методы выделения наиболее важных факторов среди большого числа влияющих на процесс	114

3.2.5	Методы получения квадратичных моделей. Планы РКЦП и ОЦКП	115
3.2.6	Метод эволюционного планирования	117
4	Изучение процессов экструзии резиновых смесей	119
4.1	Неньютоновские жидкости и их виды	119
4.2	Упруговязкие жидкости	123
4.3	Нормальные напряжения и высокоэластичность полимерных систем	123
4.4	Вязкоупругие эффекты при течении расплавов и растворов полимеров	127
4.4.1	Эффект Вайсенберга	127
4.4.2	Эффект Баруса	128
4.5	Явление эластической турбулентности	130
4.6	Механизм течения полимеров	133
4.7	Реологические характеристики неньютоновских жидкостей	136
4.8	Кривая течения и методика ее построения	137
4.9	Приборы для получения кривых течения. Ротационные и капиллярные вискозиметры	141
4.10	Наибольшая и наименьшая ньютоновские вязкости	145
4.11	Тиксотропные и реопектические среды	147
4.12	Влияние температуры на кривую течения	150
4.13	Температурно - инвариантная характеристика вязкости	152
5	Изучение процесса каландрования резиновых смесей	155
5.1	Применение и назначение каландрования в производстве переработки резиновых изделий. Основные типы и назначение каландров	155
5.2	Распорные усилия и фрикция	158
5.3	Методы компенсации прогиба валков каландра	159
5.4	Каландровый эффект	164
5.5	Тепловой режим работы каландра. Системы охлаждения и нагрева валков	165
5.6	Теоретический анализ процесса каландрования	167

5.7	Температурное поле в каландрующем зазоре	174
5.8	Производительность каландров	176
5.9	Контрольно-измерительные и регулирующие приборы	177
6	Механические свойства каучуков и резин	183
6.1	Эластические свойства резины	183
6.2	Сеточная теория высокоэластичности	186
6.3	Релаксация напряжения при растяжении и сжатии, ее значение при эксплуатации полимеров	188
6.4	Спектр времён релаксации. Физическая и химическая релаксация	190
6.5	Зависимость релаксации от способа и времени приложения нагрузки	192
6.6	Влияние температуры на релаксацию напряжения . .	193
6.7	Принцип суперпозиции Больцмана	196
6.8	Ползучесть, гистерезис	197
7	Адгезия полимеров	201
7.1	Адгезия и аутогезия, основные понятия	201
7.2	Теории адгезии	202
7.3	Влияние технологических факторов на адгезию . . .	203
7.4	Основные факторы, определяющие адгезию в системе корд-адгезив-резина	204
7.5	Методы испытания резино-тканевых и резино-металлических систем	218
7.5.1	ГОСТ 14863-69. Резина. Метод определения прочности связи резина-корд (Н-метод)	218
7.5.2	ГОСТ 411-77. Резина и клей. Методы определения прочности связи с металлом при отслаивании	221
7.5.3	ГОСТ 6768-75. Резина и прорезиненная ткань. Метод определения прочности связи между слоями при расслоении	222
7.5.4	ГОСТ 209-75. Резина и клей. Методы определения прочности связи с металлом при отрыве	224

7.5.5	ГОСТ 14759-69. Клеи. Метод определения прочности при сдвиге	227
7.6	Сущность методов горячего и холодного крепления к металлам	228
7.6.1	Методы горячего крепления	229
7.6.2	Метод холодного крепления	232
	Список литературы	233

Введение

Данное учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по специализации «Химия и технология переработки эластомеров», при их подготовке к сдаче коллоквиумов лабораторного практикума дисциплины «Технология резиновых изделий».

Производство резиновых изделий является одной из самых сложных технологий современной цивилизации. В ней заложены достижения таких областей как машиностроение, нефтепереработка и нефтехимия, органический синтез. В пособии рассмотрены теоретические основы главных направлений резиновой технологии.

В главе 1 рассмотрены основы рецептуросторения. При создании рецептуры резины закладываются основные её свойства в будущем изделии, а также технологические свойства резиновой смеси.

Очень часто в состав резиновой смеси входят несколько каучуков. В главе 2 рассматриваются принципы совмещения каучуков в единый композиционный материал. После составления базового рецепта дальнейшей стадией проектирования резиновой смеси является оптимизация её состава, этому вопросу посвящена глава 3.

После приготовления резиновой смеси её необходимо подвергнуть переработке экструзией, основные положения которой представлены в главе 4, а также каландрованием (глава 5).

Основным вопросам эксплуатационных свойств резин посвящена глава 6. Резиновое изделие – композиционный материал, который часто армируют текстилем и металлом. Вопросы армирования рассмотрены в главе 7.

Глава 1

Принципы составления рецептур резиновых смесей

При подготовке главы использовались источники [1–6].

1.1 Принципы составления базовых рецептов резиновых смесей

Резина – единственный конструкционный материал, обладающий уникальным свойством – способностью к большим обратимым деформациям (высокоэластичностью). Именно это и определяет ее широкое применение в узлах и механизмах современных машин и аппаратов.

Несомненным достоинством резины как конструкционного материала является также возможность изменения в широких пределах таких параметров, как температурный интервал сохранения эластичности; сопротивление истиранию, разрастанию трещин, атмосферному старению; стойкость к воздействию моторных топлив, смазочных масел, воды, агрессивных жидкостей, газов и т. д. В настоящее время невозможно найти отрасли материального производства, где не применялись бы резиновые изделия.

Известно, что понятие «резины» является собирательным и относится к целому классу материалов на основе одного из видов высокомолекулярных соединений - каучука (эластомера). Кроме каучука резины содержат еще ряд различного типа компонентов (ингредиентов).

Использование в промышленности большого количества разнообразных композиций обусловлено отсутствием «универсальной резины», имеющей высокий комплекс свойств в различных условиях эксплуатации. Каждая конкретная марка предназначена для работы при некоторых строго определенных условиях, и даже кратковременное отклонение от них может привести к быстрому ухудшению параметров резины.

Кроме того, отдельные высокие свойства не могут сочетаться в одной марке резины. Так, например, невозможно в одном материале получить высокие диэлектрические параметры и малое сопротивление прохождению электрического тока, высокое сопротивление воздействию моторных топлив и смазок и сохранение эластичности при температурах ниже минус 50 °С и т. д.

Все расширяющиеся потребности современного производства в эластичных материалах, композиционный характер их и весьма сложная зависимость между составом и комплексом технических и технологических свойств определяют одну из сложнейших задач современной технологии резины – разработка резин с определенным уровнем технико-экономических показателей.

Сложность этой задачи обусловлена тем, что из множества ингредиентов, число которых в настоящее время составляет несколько тысяч наименований, технолог-резинщик должен выбрать 10-15 таких компонентов, при смешении которых будет получена резиновая смесь с требуемыми техническими параметрами, легко перерабатываемая на стандартном промышленном оборудовании. При разработке рецепта резиновой смеси и выборе технологического процесса переработки ее в изделия технолог не должен упускать из виду, что материальные, энергетические и трудовые затраты должны быть минимальными, т. е. разрабатываемый образец по комплексу

технико-экономических показателей должен находиться на уровне мировых стандартов.

Опыт создания рецептур резиновых смесей, накопленный за более чем полуторавековую историю развития резиновой промышленности, показывает, что этот процесс можно условно разделить на два этапа:

1. разработка базового рецепта, т. е. определение минимального числа ингредиентов и приблизительного их содержания, а также выбор рациональной технологии производства резиновой смеси, ее переработки и вулканизации;
2. оптимизация базового рецепта с целью нахождения наилучшего соотношения между техническими, технологическими свойствами и стоимостью резинового изделия. В двух следующих разделах рассмотрены вопросы создания резин с заданными свойствами, а также приведены примеры с решениями и контрольные задачи.

Основанием для начала разработки рецептуры резиновой смеси является техническое задание, в котором приведены: назначение резины, перечень факторов, воздействующих на изделие при нормальных условиях эксплуатации (окружающая среда, температурный интервал, механические воздействия и т. д.), критические режимы, с указанием их частоты и продолжительности, и ориентировочный срок службы.

На основании технического задания технолог-резинщик должен установить, какие из эксплуатационных факторов будут оказывать наибольшее влияние на срок службы изделия, выбрать технологическую схему производства резинового изделия и на ее основе определить требования к резиновой смеси с точки зрения изготовления, переработки и вулканизации.

1.2 Ингредиенты резиновых смесей

Несмотря на многообразие ингредиентов, применяемых в резиновой промышленности, все они подразделяются на два больших класса.

Первый класс включает ингредиенты, воздействующие на такие свойства, как эластичность, прочность, условное напряжение при заданном удлинении, остаточная деформация, твердость, сопротивление истиранию, раздиру, действию смазочных масел и моторных топлив, старению и некоторые другие. К этому классу относятся следующие ингредиенты:

- каучуки и каучукоподобные полимеры и регенерат;
- наполнители;
- мягчители;
- пластификаторы;
- вулканизирующие вещества (агенты);
- ускорители вулканизации;
- активаторы вулканизации;
- замедлители подвулканизации;
- противостарители.

Эти ингредиенты также определяют практически все основные технологические свойства резиновых смесей, а именно: пластичность, усадку, каландруемость, шприцуемость, стойкость к подвулканизации, скорость вулканизации, плато вулканизации и некоторые другие. Поэтому, за редким исключением, любая резиновая смесь должна содержать все ингредиенты этого класса.

Ко второму классу относят ингредиенты, придающие резинам некоторые специфические свойства:

- порообразующие вещества (порофоры) – образуют на стадии вулканизации в резинах поры;
- красители – окрашивают резины в различные цвета;
- антипирены – снижают воспламеняемость и горючесть резин;
- фунгициды – защищают резины от воздействия микроорганизмов в условиях тропического климата;
- дезодоранты – подавляют неприятный запах резин;
- модификаторы – придают резинам некоторые дополнительные свойства (повышенную адгезию к другим материалам, улучшение динамических показателей и т.д.)
- абразивные материалы – добавляют в резиновые смеси при получении шлифовальных композиций и т.д.

К этому же классу относятся компоненты, повышающие качество резиновых смесей и изделий на их основе (диспергаторы ингредиентов, активаторы термообработки смесей, вещества, повышающие клейкость невулканизованных резин, добавки, увеличивающие адгезию резин к металлам и тканям, и др.).

1.2.1 Каучуки

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

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

На начальной стадии составления рецепта проводят выбор не конкретной марки, а группы каучуков, причем критериями служат такие параметры резин, которые практически полностью зависят от структуры и химического состава эластомера.

Так, если в процессе эксплуатации на резиновые изделия воздействуют, хотя бы кратковременно, моторные топлива, смазки или неполярные органические растворители, резина для подобных изделий должна обладать маслобензостойкостью, что достигается применением каучуков с параметрами растворимости $10-20 \left(\frac{\text{МДж}}{\text{М}^3} \right)^{\frac{1}{2}}$. К таким каучукам относятся полярные эластомеры, содержащие не менее 5 % (масс.) атомов азота, кислорода, серы или галогенов (обычно фтора или хлора).

Когда изделие предназначено для эксплуатации при низких температурах (ниже минус 40°C), применяются неполярные эластомеры с минимальной температурой стеклования и пониженной кристаллизацией.

Для производства изделий, эксплуатирующихся при высоких температурах (150°C и выше), применяются теплостойкие каучуки с небольшим содержанием $\text{C}=\text{C}$ - связей или полностью насыщенные, а также содержащие в звеньях атомы F, Si.

Многие резиновые изделия при работе подвергается многократному деформированию и фрикционному износу (например, автомобильные шины). Длительность работы таких изделий достигается за счет применения ненасыщенных стереорегулярных каучуков, в частности натурального и синтетических на основе изопрена и бутадиена или их комбинации. Основные вопросы получения комбинаций смесей полимеров рассмотрены в главе 2.

Свойства каучуков и их области применения

Свойства каучуков, применяемых в настоящее время в резиновой промышленности, обобщенные качественные и количественные характеристики резин на их основе, а также предпочтительные области применения резиновых изделий представлены ниже.

Твердость по ТМ-2 (H), условная прочность при растяжении (σ_p), относительное удлинение при разрыве (ε_p), температурный интервал эксплуатации резин, относительная стоимость каучуков даны в таблице 1.1. В таблице 1.2 приведены отличительные свойства и области применения разных резин.

После выявления группы каучуков, резины на основе которых в первом приближении будут длительно противостоять воздействию основных эксплуатационных факторов, приступают к выбору марки каучука из группы, используя в качестве критериев важнейшие технические свойства будущего изделия и необходимые технологические показатели резиновой смеси. К основным техническим свойствам резин относятся: прочность при том или ином виде деформации; относительное и остаточное удлинение; твердость; сопротивление тому или иному виду динамического нагружения; накопление остаточной деформации (ползучесть); сопротивление основному виду старения; гистерезисные и электрические свойства и т. д.

К технологическим: энергетические затраты на диспергирование ингредиентов в матрице каучука; вязкость, пластичность, усадка, вальцуемость, шприцуемость и каландруемость резиновых смесей; стабильность пластичности в процессе переработки (стойкость к подвулканизации); скорость вулканизации; характер изменения технических свойств после достижения оптимума вулканизации и другие.

В отличие от таких характеристик резин, как общая масло-, бензостойкость, озоностойкость и температурный интервал сохранения эластичности, которые прежде всего определяются типом полимера, перечисленные выше параметры можно варьировать в широких пределах путем изменения качественного и количественного состава резины при неизменном типе каучука.

Исходя из комплексного характера указанных свойств, влияние на них типа каучука будет также рассматриваться совместно с влиянием других классов ингредиентов в соответствующих разделах.

Таблица 1.1 – Твердость по ТМ-2 (H), условная прочность при растяжении (σ_p), относительное удлинение при разрыве (ε_p), температурный интервал эксплуатации резин (T_{min} и T_{max}) и относительная стоимость каучуков ($Prise$)

Каучук	H , усл.ед.	σ_p , МПа	ε_p , %	T_{min} , °C	T_{max} , °C	$Prise$
Натуральный	20-100	8-35	100-1000	-60	150	1,3
Синтетический изопреновый	20-100	8-35	100-1000	-60	150	1,4
Бутадиен-стирольный	20-100	8-32	100-800	-50	150	1,0
Бутадиеновый	40-100	8-25	100-600	-80	150	1,1
Этилен-пропиленовый	30-100	8-28	100-500	-50	200	1,7
Бутилкаучук	30-100	8-25	100-800	-45	190	1,5
Бутадиен-нитрильный	30-100	8-33	100-600	-40	170	2,2
Полихлоропреновый	20-90	8-30	100-700	-35	180	1,9
Хлорсульфированный поли- этилен	50-95	8-20	100-400	-60	150	2,4
Уретановый	62-95	8-50	100-700	-25	120	5,6
Акрилатный	40-100	8-15	100-400	-20	180	4,2
Полисульфидный	20-80	4-7	100-300	-40	130	4,2
Фторкаучук	60-90	8-25	100-350	-35	300	33,3
Силоксановый	20-95	4-10	50-800	-100	300	13,1

Таблица 1.2 – Отличительные свойства и области применения резин из разных каучуков

Каучук	Специальные свойства	Область применения
Натуральный	Высокая эластичность и сопротивление истиранию	Шины, РТИ и резиновая обувь
Синтетический изопреновый	То же	То же
Бутадиен-стирольный	Удовлетворительная эластичность и высокое сопротивление истиранию	»
Бутадиеновый	Морозостойкость, высокое сопротивление истиранию	Шины, РТИ и резиновая обувь
Этилен-пропиленовый	Низкая плотность, высокая озono-, атмосферо- и теплостойкость	РТИ, прокладки, электрическая изоляция, рукава
Бутилкаучук	Низкая газопроницаемость, высокая озono-, атмосферо- и теплостойкость	Автокамеры, электрическая изоляция, прокладки, диафрагмы для вулканизационных прессов
Бутадиен-нитрильный	Маслобензостойкость до 140 °С	Рукава, уплотнители, прокладки, манжеты
Полихлоропреновый	Озоностойкость, маслобензостойкость до 120°С	Рукава, уплотнители, прокладки, манжеты и клеи
Хлорсульфированный полиэтилен	Озоностойкость и химическая стойкость	Уплотнения из резины с низкой горючестью
Уретановый	Высокое сопротивление истиранию, маслобензостойкость	Массивные шины, РТИ, резиновая обувь
Акрилатный	Маслобензостойкость до 180°С	Прокладки, уплотнители, транспортёрные ленты
Полисульфидный	Высокая стойкость к растворителям, газо-, атмосферостойкость	герметики, гуммирование аппаратов, рукава, прокладоки
Фторкаучук	Наивысшая маслобензо-стойкость и химическая стойкость	Уплотнители, прокладоки
Силоксановый	Высокая озono-, тепло- и атмосферостойкость	РТИ, электрическая изоляция, уплотнители

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

В производстве резиновых изделий широко применяется совмещение бутадиенового каучука (СКД) с изопреновыми (натуральным и синтетическим) и бутадиен-стирольным (СКС).

Вулканизаты на основе таких резиновых смесей характеризуются высоким сопротивлением истиранию и разрастанию трещин. Резиновые смеси на основе гомо- и сополимеров бутадиена обладают низкой клейкостью и когезионной прочностью, что создает определенные трудности при производстве шин, транспортерных лент, рукавов и клееной обуви. В этом случае добавка к таким резинам натурального каучука существенно увеличивает эти показатели.

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

Использование смесей термодинамически несовместимых полимеров положительно отражается на динамической выносливости резин. Путем смесевого или растворного совмещения неполярных каучуков с полярными можно получить резины, сочетающие маслобензостойкость с повышенной морозостойкостью (например, смеси СКД с бутадиеннитрильными каучуками).

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

Так, добавка полиэтилена к неполярным каучукам повышает термопластичность резиновых смесей, что снижает затраты энергии при их изготовлении и переработке; при этом имеет место улучшение

вальцуемости, шприцуемости и каландруемости. При температурах ниже температуры плавления полиэтилен повышает твердость и напряжение при заданном удлинении вулканизатов, а в комбинации с высоконенасыщенными каучуками приводит к возрастанию озоностойкости и сопротивления тепловому старению. В резинах с некристаллизующимися каучуками, а также бутилкаучуком и этиленпропиленовым наблюдается эффект усиления, позволяющий получить высококачественные цветные резины с малоактивными наполнителями – мелом, каолином и др.

Аналогичное воздействие на свойства резин оказывают бутадиен-стирольные смолы и поливинилхлорид. Последний используется в комбинации с полярными каучуками (чаще всего с бутадиеннитрильными, содержащими 26-40 % нитрила акриловой кислоты), благодаря чему возрастает маслобензостойкость и снижается воспламеняемость резин. Регенерат, продукт переработки изношенных шин, применяется в производстве большинства резиновых изделий общего назначения: автомобильных шин, формовых и неформовых резинотехнических изделий и резиновой обуви. В зависимости от качества регенерата и условий эксплуатации изделий его содержание в резиновых смесях может изменяться в широких пределах. В продукции с повышенными техническими требованиями количество регенерата не превышает 10-20 % в расчете на каучук. Некоторые виды изделий, например техническая пластина, кровельный шифер, бытовые коврики и др., могут быть изготовлены целиком из регенерата без добавления каучука.

При введении регенерата в резиновые смеси наблюдается уменьшение энерго- и трудоемкости их изготовления; регенерат снижает усадку и улучшает качество профилированных заготовок, позволяет повышать скорость профилирования и увеличивать калибры каландрованных резин, не опасаясь образования воздушных пузырей. Повышая способность резиновых заготовок сохранять приданную форму (каркадность), регенерат улучшает их конфекционные свойства. Резиновые смеси с регенератом обладают хорошей текучестью, легко формуются, имеют более высокую скорость вулканизации,

а вулканизаты - широкое плато вулканизации. Регенерат повышает твердость, температуро- и атмосферостойкость, но снижает эластичность, условную прочность при растяжении, износостойкость и динамическую выносливость при высоких частотах деформаций.

1.2.2 Наполнители

Наполнители являются одним из важнейших ингредиентов резиновых смесей, позволяющие эффективно воздействовать на комплекс химических, технологических, физико-механических и экономических показателей резин. Особое место среди них занимают тонкодисперсные материалы с диаметром частиц менее 200 нм, так как только благодаря их использованию многие из синтетических каучуков нашли широкое применение. Так, ненаполненные вулканизаты на основе натрий-бутадиенового каучука имеют условную прочность около 0,5-1,0 МПа, а при введении 50 мас.ч. технического углерода ее значение повышается до 15-19 МПа.

По влиянию на технические свойства резин все известные наполнители делятся на две группы. К первой относятся наполнители, значительно повышающие условную прочность при растяжении, раздире и сопротивление истиранию, называемые активными или усиливающими. Ко второй группе относятся наполнители (разбавители), которые улучшают перерабатываемость резиновых смесей и придают вулканизатам ряд специфических свойств (тепло-, масло- и светостойкость, негорючесть и т. д.), не повышая их прочностных свойств.

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

Технический углерод

Тип технического углерода и его содержание выбирают с учетом воздействия этого продукта на физические свойства резин. Напол-

нение техническим углеродом почти всегда преследует цель доведения резины до необходимой твердости или условного напряжения при заданном удлинении (модуля) и условной прочности, так как эти показатели связаны с многими характеристиками резин корреляционными зависимостями и весьма чувствительны к отклонениям качественного или количественного состава резин и технологического режима изготовления и переработки резиновых смесей.

При выборе типа технического углерода следует учитывать такие его характеристики как: размер частиц (дисперсность), удельную поверхность, содержание водорода и кислорода, структурность, оказывающие наибольшее влияние на основные свойства резин. Так, условная прочность резин связана с содержанием технического углерода и некоторыми другими факторами следующим образом. С увеличением степени наполнения наблюдается рост прочности до некоторого максимального значения, после чего имеет место ее падение; концентрация технического углерода, при которой наблюдается максимум, определяет максимум наполнения. Наибольшее по абсолютной величине увеличение прочности при прочих равных условиях наблюдается в резинах на основе некристаллизующихся каучуков (10-15 раз). В случае кристаллизующихся каучуков прирост прочности не превышает 30-50 % по сравнению с ненаполненными резинами.

Условная прочность возрастает с уменьшением размера частиц при условии постоянства химической активности поверхности и структурности технического углерода. Этот эффект особенно ярко выражен для различных марок технического углерода вблизи оптимума наполнения. Как правило, для более дисперсных наполнителей оптимум наполнения наблюдается при меньшем их содержании.

Для большинства широко используемых эластомеров условная прочность возрастает с увеличением содержания кислорода в наполнителе при прочих равных условиях. Условная прочность, как правило, понижается с увеличением структурности технического углерода, однако при повышенных температурах в резинах имеет место обратный эффект.

При неоднородном распределении наполнителей или других ингредиентов наблюдается снижение прочности резин.

Твердость резин также является функцией типа каучука, наполнителя и степени наполнения. Однако зависимость твердость - наполнение не носит экстремального характера и обычно монотонно возрастает с увеличением содержания технического углерода. Установив предварительно значения твердости и условной прочности, рассматривают другие важные свойства резин, определяющие эксплуатационные характеристики готового изделия. К таким свойствам относятся: относительное удлинение, сопротивление многократному растяжению, накопление остаточной деформации при сжатии; гистерезисные свойства, например полезная упругость и теплообразование; сопротивление тепловому старению; электрические свойства; сопротивление воздействию растворителей и т. д.

На рисунке 1.1 и в таблице 1.3 приведены данные о влиянии дисперсности и структурности технического углерода на теплообразование при многократных деформациях и относительную износостойкость.

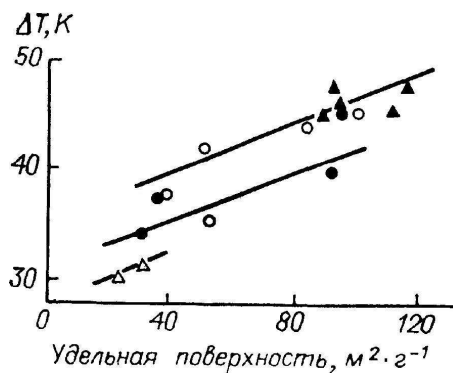


Рисунок 1.1 – Влияние дисперсности и структурности технического углерода (50мас.ч.) на теплообразование при многократных деформациях вулканизатов из бутадиен-стирольного каучука. Адсорбция дибутилфталата, см³/г: ▲- 1,00; ○ -0,85; ● -0,70; Δ-0,30.

Таблица 1.3 – Относительная износостойкость, определенная по результатам испытания шин, изготовленных с применением натурального и бутадиен-стирольного каучуков

Марка технического углерода	Относительная износостойкость	Удельная адсорбционная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
T-900	29	12 - 15
П-700	46	28 - 32
П-701	63	32 - 28
П-514	75	40 - 55
П-324	100	75 - 85
П-234	116	90 - 100
П-145	125	120 - 130
К-354	85	130 - 160

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

Качество резин находится в прямой зависимости от степени диспергирования наполнителей в каучуковой матрице, которая, в свою очередь, определяет время изготовления резиновой смеси. Экспериментальным путем установлено, что чем больше дисперсность технического углерода, тем труднее он диспергируется; диффузионные марки наполнителя диспергируются труднее, чем печные; высокоструктурный технический углерод, хотя вводится медленнее, но дис-

пергируется в каучуках гораздо лучше; скорость диспергирования, как правило, тем выше, чем больше жесткость резиновой смеси, поэтому при наличии пластификаторов наблюдается уменьшение скорости диспергирования, особенно в смесях, наполненных диффузионным техническим углеродом.

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

Технический углерод воздействует на протекание ряда химических реакций как при вулканизации резиновых смесей, так и при эксплуатации резиновых изделий.

Рекомендации по выбору марок технического углерода для резиновых смесей в зависимости от типа изделия приведены ниже.

Резинотехнические изделия

Пористые изделия. Для пористых ячеистых изделий, полученных с применением химических порообразователей применяют П-514 или Т-900 (10-20 ч. на 100 мас.ч. каучука), П-803, ПГМ-33.

Транспортерные ленты. Для них применяются все марки технического углерода. К-354 или П-145 в смесях на основе натурального каучука (для покрытия); или П-145, П-324, П-234 в смесях на основе бутадиен-стирольного каучука (для второго слоя); Т-900, П-701, П-803 или П-324 (для промазочных и обкладочных смесей).

Приводные ремни трансмиссии. Для приводных ремней трансмиссий из натурального или бутадиен-стирольного каучука применяют: П-324, П-234, П-145 П-514, П-701.

Клиновые ремни. Для клиновых ремней применяют: П-514 и П-705; для покрытий - те же марки, что и для трансмиссий.

Уплотнительные кольца. Для уплотнительных колец из бутадиен-нитрильного каучука применяют: П-705, Т-900, П-803, П-514.

Коврики для автомобилей. Для ковриков автомобилей применяют: П-514, регенерат с П-514 и каолином; П-705 и П-324.

Амортизаторы. Для амортизаторов применяют обычно смеси высокого качества, наполненные различными марками технического углерода.

Изделия для нефтяных скважин. Для изделий для нефтяных скважин применяют П-705, Т-900, П-514, П-324, П-145 (применяются в зависимости от типа полимера и условий эксплуатации).

Изделия из прорезиненных тканей. Для изделий из прорезиненных тканей (из бутадиенстирольного, бутадиеннитрильного, натурального и хлоропренового каучуков) применяют П-705 (в смесях из бутадиен-нитрильного, хлоропренового каучуков и хайпалона); П-324 (в смесях из бутадиен-стирольного каучука); К-354 (в смесях из полиизопреновых каучуков).

Шины

Пневматические авиационные. Для пневматических авиационных шин из полиизопреновых каучуков применяют К-354, П-324, П-234, П-145 (для протекторов), ПМ-30, П-514, П-324 (для каркаса).

Сельскохозяйственные. Для сельскохозяйственных шин из бутадиен-стирольного каучука применяют П-324, П-514, П-705.

Легковые. Для легковых шин из бутадиен-стирольного каучука или смеси с 1,4-*цис*-полибутадиеном применяют чаще всего П-234 и П-324, П-514 в зависимости от назначения смеси.

Грузовые и автобусные. Для грузовых и автобусных шин из полиизопреновых каучуков или их смеси с 1,4-*цис*-полибутадиеном или бутадиен-стирольным каучуком применяют П-324, П-234, К-354.

Камеры

Сельхозшины. Для камер сельскохозяйственных шин из бутилкаучука применяют П-705, П-514; их комбинация.

Авиационные шины. Для камер авиационных шин из натурального каучука применяют П-705, П-514, Т-900.

Легковые шины. Для камер легковых шин применяют П-514, комбинация П-514 и П-700.

Грузовые и автобусные шины. Для камер грузовых и автобусных шин из натурального и бутилкаучука применяют П-514, Т-900 (из натурального каучука); комбинация П-514 и П-705 (из бу-

тилкаучука).

Ободные ленты.

В ободных лентах для грузовых автомобилей из бутадиенстирольного каучука применяют П-514, П-324, П-705.

Резиновая обувь.

Для северных районов В обуви для северных районов применяется П-514, К-354 для придания блестящего черного цвета.

Резиновые сапоги. В резиновых сапогах применяют К-354, Т-900, П-514, П-324 (для окраски); П-705, П-514, П-324 (в высококачественных изделиях для усиления).

Минеральные и синтетические наполнители

Существуют резиновые изделия, в которых технический углерод не эффективен. К таким изделиям относятся некоторые типы рукавов, применяемых при пескоструйной очистке и в центробежных насосах для абразивных суспензий. Эти изделия работают в особых условиях истирания, где требуются резины с более высокой упругостью и относительным удлинением, чем у наполненных техническим углеродом. Невозможно применение технического углерода в резинах, к диэлектрическим свойствам которых предъявляются высокие требования. Ряд изделий по соображениям сбыта не может иметь черный цвет, например некоторые предметы санитарии, гигиены и другие виды товаров народного потребления, внешний вид которых для покупателей ассоциируется с их качеством.

Для подобных резин широко применяются разнообразные неактивные или малоактивные минеральные наполнители: мел, каолин, бентонит, диатомит, барит, тальк, гипс и т. п. Хотя эти наполнители и изменяют физические и технологические свойства резин, но основной целью их применения является снижение стоимости резиновых смесей. Кроме того, при производстве резиновых изделий, к которым не предъявляется высоких технических требований, они часто используются в сочетании с техническим углеродом.

Особое место в этом классе наполнителей занимает высокодисперсный диоксид кремния, относящийся к активным наполнителям

и позволяющий получать высокопрочные резины на основе некристаллизующихся каучуков во всех случаях, когда применение технического углерода невозможно. Этот вид наполнителя имеет относительно высокую стоимость, поэтому его следует применять в тех случаях, когда требуемый комплекс свойств резин не может быть достигнут другими способами. Наиболее часто он применяется для усиления силоксановых каучуков, при этом повышаются морозостойкость, диэлектрические характеристики и теплостойкость резин при температурах выше 200°С.

Одним из самых перспективных наполнителей шинных резин являются осажденные кремнекислоты или, по-другому, кремнезёмы. Кремнезёмы известны давно, но они не находили широкого применения в шинных резинах, потому что не было известно, что усиливающее действие их проявляется в полной мере только в присутствии бифункциональных силанов. Более пристальное внимание кремнезёмы в шинных резинах привлекли к себе при разработке адгезионной системы НРН, когда выяснилось, что для наиболее полного проявления модифицирующего эффекта модификатором РУ в резиновую смесь необходимо добавлять кремнекислоту в количестве 5-10 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

В настоящее время кремнезёмы в качестве наполнителей шинных резин стали актуальны по нескольким причинам. Первая причина связана с разработкой так называемых «зеленых» шин, технология изготовления и эксплуатация которых связана с наименьшими экологическими потерями. Вторая причина заключается в том, что стоимость белых саж, в связи с развитием технологии их изготовления, приближается к стоимости техуглеродов. Третья причина, и, наверное, самая главная, заключается в том, что выяснилось, что использование в рецептуре шинных резин кремнезёмов совместно с бифункциональными силанами приводит к улучшению ряда очень важных эксплуатационных характеристик шин, особенно высокоскоростных.

Чтобы понять это, рассмотрим данный вопрос несколько подробнее. Начнем с того, что силы, действующие против движения ав-

томобиля, включают в себя аэродинамическое торможение (65 %), внутреннее трение (15 %) и сопротивление качению шины (20 %). Сопротивление качению в свою очередь складывается из аэродинамического торможения шины против корпуса автомобиля, потери от скольжения в зоне контакта и гистерезисных потерь в результате деформации шины. Следовательно, подбирая состав шинных смесей, можно минимизировать скольжение и гистерезис, что приведет к уменьшению сопротивления качению шины, а значит к снижению расхода топлива. Самое большое влияние на сопротивление качению оказывает протектор шины (75 %), меньшее – боковина (10 %) и плечевая зона (10 %), и самое маленькое – борт (5 %). Таким образом, основное внимание к себе должна привлекать рецептура протекторной резины. Очень важно при этом снижать сопротивление качению без ухудшения сопротивления скольжению и истираемости протектора.

1.2.3 Пластификаторы и мягчители

В качестве пластификаторов используются разнообразные органические продукты, предназначенные прежде всего для повышения пластичности, уменьшения вязкости и расширения интервала высокоэластического состояния полимерных материалов. Действие пластификаторов многообразно. При пластифицировании эластомеров уменьшается температура стеклования, улучшаются вязкотекучие и некоторые другие свойства, определяющие переработку резиновых смесей, а также эластичность вулканизатов. Понижение вязкости приводит к уменьшению энергозатрат при смешении каучуков с ингредиентами, улучшению качества каландрованных и шприцованных заготовок и снижению температур на всех стадиях переработки. В результате уменьшается опасность преждевременного начала вулканизации и открывается возможность увеличить содержание наполнителей в резиновой смеси, что положительно сказывается на стоимости резин.

Отдельные виды пластификаторов могут оказывать специфическое влияние на свойства резиновых смесей и вулканизатов: повыша-

ют клейкость и снижают усадку резиновых смесей при формовании и вулканизации, увеличивают динамическую выносливость, сопротивление старению, влагостойкость, горючесть и другие показатели вулканизатов.

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

В качестве пластификаторов в технологии резины применяются продукты, удовлетворяющие следующим требованиям:

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

В настоящее время на практике используется более 500 разнообразных продуктов, которые удовлетворяют перечисленным выше требованиям, основная масса пластификаторов применяется в резиновых смесях на основе карбоцепных полимеров общего назначения,

сырьем для их получения служит нефть, реже продукты переработки каменного угля и некоторые искусственные и синтетические вещества.

При определении конкретного типа пластификатора необходимо учитывать его совместимость с выбранным типом каучука. В качестве критерия совместимости следует использовать параметры растворимости каучука и пластификатора. Каучук и пластификатор, как правило, совместимы, когда их параметры растворимости совпадают или различаются незначительно. В таблице 1.4 представлены рекомендуемые пластификаторы и мягчители для каучуков.

Общее содержание пластификаторов (мягчителей) в резиновой смеси зависит от типа и количества применяемых ингредиентов, а также от химической природы каучука и его исходной пластичности (вязкости). Большинство пластификаторов (мягчителей) применяется в количестве 2-20 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. При производстве изделий со специфическими свойствами их содержание может быть увеличено до 30 мас.ч. и более.

Введение пластификаторов (мягчителей) в кристаллизующиеся каучуки (изопреновые, хлоропреновые) приводит к существенному уменьшению кристаллизруемости последних и ухудшению прочности резин. Поэтому они применяются в малых количествах до 10 мас.ч.

В резинах на основе неполярных каучуков в соответствии с принципом совместимости, как правило, используются пластификаторы нефтяного происхождения, а на основе полярных (хлоропреновых, бутадиен-нитрильных и др.) – синтетические сложные эфиры фталевой, себациновой, адипиновой и некоторых других органических кислот. В этом случае улучшаются технологические свойства, резиновых смесей и морозостойкость резин.

Для каучуков с малой непредельностью не рекомендуется применять ненасыщенные пластификаторы при использовании серной вулканизирующей группы. Введение подобных продуктов приводит к резкому снижению скорости вулканизации, а в отдельных случаях может наблюдаться подавление процесса сшивания.

Таблица 1.4 – Параметры растворимости δ некоторых каучуков и пластификаторов (мягчителей), $(\text{МДж}\cdot\text{м}^{-3})^{0,5}$

Тип каучука	δ	Тип пластификатора	δ
Полиизобутилен	15,3	Масла с преобладанием парафиновых углеводородов	15,3
Бутилкаучук	15,3	То же	15,3
Этиленпропиленовый	15,3	»	15,3
Полиизопреновый	16,8	Масла с преобладанием нафтеновых углеводородов	18,2
Бутадиенстирольный	17,4	То же	18,2
Полибутадиеновый	17,2	»	16,8
Полихлоропреновый	19,2	Ароматические масла и сложные эфиры органических кислот	18,2 и более
Бутадиеннитрильный	18,7	То же	18,2 и более

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

1.2.4 Вулканизирующая группа

Вулканизирующие агенты

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

Качественные и количественные изменения, происходящие в резиновой смеси при вулканизации, обусловлены протеканием ряда физико-химических процессов, приводящих к связыванию, как правило, с помощью прочных химических связей молекул каучука между собой, что в итоге формирует в массе резины пространственную сетку. Пространственная структура, образующаяся при вулканизации, зависит от большого числа факторов, однако определяющими являются состав резиновой смеси и условия проведения вулканизации (температура, внешнее давление и продолжительность).

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

В отдельных случаях вулканизация может быть осуществлена и

без вулканизирующих агентов. Большинство каучуков образует пространственную структуру под воздействием ионизирующих излучений, а бутадиеновые (гомо- и сополимеры), хлоропеновые полимеры образуют поперечные связи в результате прогрева при 180-220 °С.

Однако современная технология производства подавляющего числа резиновых изделий построена на использовании вулканизирующих агентов. В таблице 1.5 приведены основные виды вулканизирующих агентов, применяемых в промышленности для образования пространственной структуры в резинах на основе наиболее широко используемых типов каучуков.

Выбор вулканизирующей группы является одним из ответственных этапов разработки рецептур резин, поскольку она определяет не только технические свойства готового изделия, но и важнейшие технологические характеристики резиновой смеси. И здесь следует руководствоваться теми же критериями, что и при подборе каучуков, наполнителей и пластификаторов (мягчителей), однако фактор стоимости в этом случае является вторичным, а в качестве определяющих выступают технические и технологические свойства резин.

Как видно из данных таблице 1.5, для вулканизации резин могут использоваться разнообразные вещества, однако если требуемых свойств можно достигнуть при использовании элементарной серы, ей всегда следует отдавать предпочтение. Применение серы в качестве вулканизирующего агента позволяет в широких пределах воздействовать на физико-механические, эксплуатационные и технологические свойства резин.

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

Как правило, наилучшим комплексом свойств обладают вулканизаты, содержащие поперечные связи различной термостабильности (например, сочетание углерод-углеродных и моносульфидных с полисульфидными или ионными) и статистически распределенные по объему материала.

Таблица 1.5 – Основные вулканизирующие агенты, применяемые в резиновой промышленности

Вулканизирующий агент	Каучуки, вулканизируемые агентом	Дозировка, мас.ч.
Элементарная сера	Ненасыщенные каучуки	0,6-4,0
Тиурамы	То же	2,0-5,0
N,N'-дитиоморфолин	»	1,0-3,0
Органические перекиси	Насыщенные каучуки	1,0-3,0
<i>n</i> -Хинондиоксим	Бутилкаучук	1,0-3,0
Оксиды цинка и магния	Хлоропреновый, карбоксилатный, тиокаучуки, хлорсульфированный полиэтилен	2,0-10,0
Фенолформальдегидные смолы	Бутилкаучук, изопреновые, бутадиеновые (гомо-, сополимеры)	5,0-12,0

Процесс вулканизации (особенно серной) состоит не только из элементарных реакций образования поперечных связей, но и реакций перегруппировки, распада поперечных связей, образования связей полимер - наполнитель, а также модификации, изомеризации и деструкции молекул эластомеров.

Конечные продукты перечисленных реакций различным образом влияют на отдельные физико-механические свойства резин, что является причиной существенных различий в характере их изменений с возрастанием степени вулканизации.

Современное производство крупнотоннажных видов изделий построено на применении интенсивных методов, следствием чего является приближение температурного режима смешения и переработки резиновых смесей к температурам вулканизации. По этой причине вулканизирующая группа должна быть подобрана так, чтобы при выполнении операций получения и переработки резиновых смесей полностью исключалась преждевременная вулканизация, а на стадии вулканизации процесс образования поперечных связей происходил с высокой скоростью.

Компромисс между столь противоречивыми требованиями может быть достигнут в том случае, когда кинетика процесса вулканизации конкретной смеси приближается к так называемой идеальной кривой вулканизации (рис. 1.2).

На данной кривой можно выделить три характерных участка:

- I – период сохранения текучести резиновой смеси (индукционный период);
- II – период вулканизации (стадия пространственного сшивания макромолекул каучука);
- III – плато вулканизации.

Из характера изменения свойств резиновой смеси на каждом участке идеализированной кривой вытекают требования, которыми должен руководствоваться технолог-резинщик при определении качественного и количественного состава вулканизирующей группы:

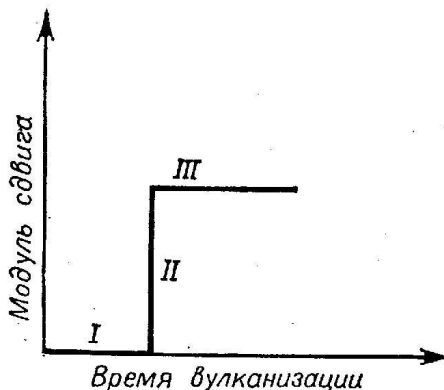


Рисунок 1.2 – Идеализированная кривая вулканизации: I — период сохранения текучести; II — период вулканизации; III — плато вулканизации

- индукционный период должен быть такой продолжительности, которая необходима для получения смеси и её переработки в готовое изделие;
- скорость вулканизации после окончания индукционного периода должна быть максимально большой;
- по окончании процесса структурирования вулканизаты должны сохранять неизменными основные показатели при продолжительном воздействии температуры вулканизации.

Ускорители вулканизации

Воздействовать на кинетику процесса вулканизации варьированием типами вулканизирующих агентов и их концентрацией затруднительно, поэтому на практике применяются специальные добавки. Например, вулканизация резин фенолоформальдегидными смолами активируется хлорсодержащими органическими соединениями (в частности, хлоропреновыми каучуками). Для повышения стойкости

к подвулканизации резиновых смесей на основе хлоропеновых каучуков в их состав вводят оксид магния и т. д.

Особенно хорошо отработаны методы воздействия на кинетику процесса вулканизации при использовании в качестве вулканизирующего агента элементарной серы. В этом случае стойкость к подвулканизации, скорость вулканизации, а также характер изменений показателей резин за оптимумом вулканизации регулируют, используя ряд специальных ингредиентов, которые вместе с серой составляют так называемую серную вулканизирующую группу. За редким исключением, такая группа кроме серы содержит еще ускорители, активаторы вулканизации и замедлители подвулканизации.

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

Как показывает практический опыт изготовления шин, индукционный период резиновых смесей при 120 °С (τ_5 – время, необходимое для повышения вязкости на 5 ед. Муни от ее минимального значения) для исключения опасности начала преждевременной вулканизации должен составлять: смешение – 10-15 мин, с последующим шприцеванием – 25-30 мин или каландрованием – 20-25 мин.

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

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

Так, на рисунке 1.3 приведены кинетические кривые, получен-

ные на реометре фирмы «Монсанто» для резиновых смесей на основе распространенных каучуков. Как видно из представленных данных, тип эластомера оказывает значительное влияние как на стойкость к подвулканизации и скорость вулканизации, так и на степень поперечного сшивания и характер изменений свойств вулканизатов за платом вулканизации.

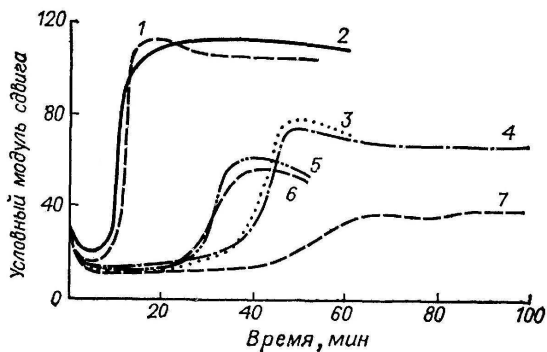


Рисунок 1.3 – Реограммы ненаполненных резиновых смесей при 151 °C: 1 – НК; 2 – бутадиен-нитрильный; 3 – этиленпропиленовый; 4 – бутадиеновый; 5 – бутадиен-стирольный; 6 – бутадиен-стирольный маслonaполненный; 7 – бутилкаучук. Состав смеси, мас.ч.: каучук – 100; стеариновая кислота – 2; оксид цинка – 5; сульфенамид М – 1; сера – 2,5.

Влияние технического углерода на подвулканизацию резиновых смесей, содержащих наиболее часто используемые ускорители вулканизации, иллюстрируют данные таблицы 1.6.

По степени влияния наполнителей на преждевременную вулканизацию резиновых смесей различные марки технического углерода можно расположить в такой последовательности: технический углерод, полученный термическим способом < технический углерод, полученный диффузионным способом < П-803 < П-701 < П-514 < П-324 < П-234.

Влияние наполнителей, в частности технического углерода, не

Таблица 1.6 – Продолжительность индукционного периода вулканизации резиновых смесей при 121 °С, в зависимости от влияния технического углерода (ТУ). Состав смеси, мас.ч.: НК–100; оксид цинка–5; стеариновая кислота–3; сера–3; ускоритель–1; П-324–50

Ускоритель	Без ТУ	С ТУ
Н-трет-Бутил-2-бензолсульфенамид	60	23
Н-Циклогексил-2-бензтиазолсульфенамид	60	20
Н-Оксидиэтиленбензтиазол-2-сульфенамид	60	24
Дибензтиазолилдисульфид	73	12
2-Меркаптобензтиазол	12	9
Диметилдитиокарбамат цинка	6	4
Дифенилгуанидин	16	10
Тетраметилтиурамдисульфид	13	6

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

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

Наиболее широкое применение нашли двойные системы, позволяющие резко интенсифицировать процесс вулканизации, причем для некоторых систем увеличение скорости вулканизации может сочетаться с возрастанием продолжительности индукционного периода. Используя различные системы ускорителей, можно оказывать влияние на условное напряжение при заданном удлинении и прочностные свойства вулканизатов даже в отсутствие наполнителей.

В тех случаях, когда применение одного ускорителя приводит к его «выцветанию», снижают концентрацию «выцветающего» уско-

рителя и компенсируют уменьшение вулканизационной активности путем введения ускорителя другого класса с хорошей растворимостью в данной резиновой смеси.

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

1. **Системы с взаимной активацией ускорителей.** К ним относятся комбинации дисульфидов и меркаптанов с азотсодержащими органическими основаниями, а также сочетание дисульфидов с сульфенамидами.
2. **Системы с активацией одного ускорителя.** Вулканизационная активность таких систем не превосходит активности самого сильного ускорителя в случае самостоятельного его применения в эквимолекулярной концентрации. Этот эффект характерен при сочетании сульфенамидов с азотсодержащими органическими основаниями.
3. **Системы с аддитивным действием.** Это комбинации, состоящие из сульфенамидов или дисульфидов и тиурамоносульфидов, а также системы ускорителей, относящиеся к одному классу химических соединений.

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

Для ПЭВ-систем характерно снижение дозировки серы до 1-1,5 ч. при увеличении содержания ускорителя до 1-1,5 мас.ч., либо частичная замена элементарной серы на комбинацию, например, тиураммоносульфида с N, N' -дитиоморфолином. Применение ПЭВ-систем приводит к понижению сульфидности поперечных связей и

уменьшению количества серы, расходуемой на модификацию молекул полимера.

Эффективные вулканизирующие системы отличаются от ПЭВ-систем использованием еще меньших концентраций серы около 0,5 мас.ч. или ее полной заменой на органические серосодержащие вулканизирующие агенты. Требуемые кинетические параметры процесса в этом случае достигаются за счет применения относительно высокой концентрации ускорителя 4-6 мас.ч., как правило, сульфенамидного типа либо комбинации ускорителей со взаимной активацией.

Вулканизаты с ЭВ-системами характеризуются несколько меньшей прочностью при растяжении, однако они оказываются значительно более стабильными при старении, обладают более высокой усталостной выносливостью при циклическом нагружении с постоянной составляющей деформации, меньшим теплообразованием при повышенных температурах, чем вулканизаты с ОВ-системами. Наряду с этим в вулканизатах с ЭВ-системами при утомлении накапливаются значительно более низкие остаточные деформации.

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

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

Обычно для получения резин с высокими техническими свойствами требуется 3-5 ч. оксида цинка (в зависимости от его дисперсности) и 1-2 мас.ч. жирных кислот. Однако в последнее время наблюдается тенденция к уменьшению концентрации оксида цинка в связи с его дефицитностью и заменой жирных кислот, получаемых

из пищевого сырья, на синтетические аналоги.

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

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

Эффективность действия замедлителей преждевременной вулканизации зависит от состава вулканизирующей группы и типа полимера. Так, фталевый ангидрид, хотя и понижает активность всех типов ускорителей, однако относительно мало, особенно в присутствии ускорителей класса тиурамов и сульфенамидов. Кроме того, в его присутствии уменьшается скорость вулканизации, а при концентрациях более 0,6 мас.ч. заметно снижаются прочностные показатели вулканизатов.

Значительно большей активностью, особенно в комбинации с сульфенамидными ускорителями, обладает *N*-нитрозодифениламин, который не только эффективно воздействует на индукционный период резиновых смесей, но и в ряде случаев приводит к активированию процесса образования поперечных связей при температурах вулканизации. Его применение ограничивается только смесями, наполнен-

ными техническим углеродом, так как продукты разложения окрашивают вулканизаты. Кроме того, при разложении *N*-нитрозодифениламина в условиях вулканизации возможно выделение оксидов азота, что может быть причиной появления пористости у резин.

Наибольшей активностью обладает *N*-циклогексилтиофталимид (торговое название - Сантогард PVI), который по характеру воздействия на кинетику вулканизации приближается к идеальному замедлителю подвулканизации. Заметное влияние на индукционный период он оказывает уже при содержании 0,1 мас.ч., причем в резиновых смесях с сульфенамидными ускорителями имеет место линейная зависимость между его концентрацией и продолжительностью индукционного периода и до 0,4-0,5 мас.ч. практически не наблюдается заметного влияния на скорость вулканизации и важнейшие механические показатели вулканизатов.

Оптимальные концентрации для фталевого ангидрида и *N*-нитрозодифениламина составляют 0,5-1,0, а для *N*-циклогексилтиофталимида - 0,3-0,5 мас.ч.

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

Рекомендации при разработке состава серной вулканизирующей группы

2-Меркаптобензтиазол. Имеет высокое распределение в резиновых смесях. Стабильность при обработке выше, чем у ТМТД (тетраметилтиурамдисульфид); на резиновые смеси действует ещё и как мягчитель. Добавки оксида цинка необходимы. Добавки жирных кислот необходимы. Добавки серы обязательны. Пригоден для всех видов вулканизации, быстрое начало, пологая кривая вулканизации. Вулканизация активируется органическими основаниями, дитиокарбаматами, тиурамами, неорганическими веществами основного характера, например MgO, MgCO₃, и регенератом, полученным щелочным методом. Вулканизация замедляется фталевым ангидри-

дом, *N*-циклогексилтиофталимидом, при частичной замене на альтакс. 2-Меркаптобензтиазол активирует ускорители основного характера. 2-Меркаптобензтиазол замедляет дитиокарбаматы и тиурамы. Плато вулканизации отличное. Свойства вулканизатов: условная прочность при заданном удлинении низкая, при активировании выше; сопротивление старению отличное. Области применения один или в комбинации с другими ускорителями для изготовления шин, РТИ, обуви, гуммированных материалов, резиновых нитей из латекса и т. п., для НК, СКС, СКИ-3, СКН, в комбинации с ТМТД для вулканизации бутилкаучука; для изделий, соприкасающихся с пищевыми продуктами, в дозировках не более 0,05%.

Дибензтиазолилдисульфид. Высокое распределение в резиновых смесях в присутствии наполнителей. Стабилен при обработке. Добавки оксида цинка необходимы. Добавки жирных кислот необходимы. Добавки серы обязательны. Пригоден для всех видов вулканизации, замедленное начало, пологая кривая вулканизации. Вулканизация активируется органическими основаниями, дитиокарбаматами, тиурамами, неорганическими веществами основного характера, например MgO, MgCO₃, и регенератом, полученным щелочным методом. Вулканизация замедляется фталевым ангидридом, *N*-циклогексилтиофталимидом. Дибензтиазолилдисульфид активирует ускорители основного характера. Дибензтиазолилдисульфид замедляет дитиокарбаматы, тиурамы и каптакс. Плато вулканизации отличное. Свойства вулканизатов: условная прочность при заданном удлинении низкая, при активировании выше; сопротивление старению отличное. Области применения один или в комбинации с другими ускорителями для изготовления шин, РТИ, обуви, гуммированных материалов, резиновых нитей из латекса и т. п., для НК, СКС, СКИ-3, СКН, в комбинации с ТМТД для вулканизации бутилкаучука; для изделий, соприкасающихся с пищевыми продуктами, в дозировках не более 0,05%.

Тетраметилтиурамдисульфид. Очень хорошо распределяется в резиновых смесях. Необходима добавка замедлителей подвулканизации при обработке. Добавки оксида цинка необходимы. До-

бавки жирных кислот благоприятны. При повышенных дозировках вулканизация идет без серы. Пригоден для всех видов вулканизации, короткий период сохранения текучести, крутой подъем кривой вулканизации; без серы скорость вулканизации ниже, пологая кривая вулканизации. Вулканизация активируется органическими основаниями, дитиокарбаматами; без серы – тиазолами и сульфенамидами, производными тиомочевины. Вулканизация замедляется альтаксом, *N*-нитрозодифениламинол, фталевым ангидридом, *N*-циклогексилтиофталимидом, соединениями свинца. Тетраметилтиурамдисульфид активирует ускорители класса тиазолов и сульфенамидов. Тетраметилтиурамдисульфид замедляет начало вулканизации при малых дозировках диметилдитиокарбамата цинка. Плато вулканизации ниже 135 °С хорошее; в бессерных вулканизатах отличное. Свойства вулканизатов: условная прочность при заданном удлинении высокая при высоком содержании серы и малом ускорителя; низкая в бессерных резинах, резко повышается при добавке 0,2-0,3 мас.ч.; сопротивление старению без серы отличное; с серой хорошее. Области применения без серы: теплостойкие резины (кабели, уплотнения, рукава и . т. п.) и смеси, не окрашивающие светлые металлы; с серой: один или в комбинации для светлых или ярко окрашенных резин, РТИ без запаха и вкуса (пищевая промышленность), материалы для гуммирования, технические изделия, эбонит, латексная мягкая и твердая резина; для НК, СКИ-3, СКС, СКН, в качестве вторичного ускорителя: полихлоропрен, СКД, СКИ-3, БК, СКЭПТ хлорсульфированный полиэтилен.

***N*-Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид.** Распределение в резиновых смесях очень хорошее, особенно, если температура введения выше температуры его плавления; следует избегать высоких температур при введении. Стабильность при обработке очень хорошая, в том числе и с техническим углеродом П-324. Добавки оксида цинка необходимы. Добавки жирных кислот рекомендуются. Добавки серы необходимы. Сильно замедленное начало вулканизации, крутая кривая, быстрое начало вулканизации в паровой среде; непригоден для вулканизации в среде горячего воздуха. Вулканиза-

ция активируется ускорителями основного характера, тиурамами, дитиокарбаматами, каптаксом и некоторыми соединениями основного характера типа MgO или регенератом, полученным щелочным методом. Вулканизация замедляется *N*-циклогексилтиофталимидом, *N*-нитрозодифениламиноом, фталевым ангидридом, активированным оксидом цинка. *N*-Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид замедляет начало вулканизации смесей с тиурамом без серы или с небольшим ее количеством. Плато вулканизации очень хорошее. Свойства вулканизатов: условная прочность при заданном удлинении наиболее высокая из всех сульфенамидных ускорителей; сопротивление старению очень хорошее, особенно при малых содержаниях серы. Области применения. Изделия, испытывающие высокие динамические нагрузки: шины, амортизаторы, транспортные ленты, уплотнители, обувь и т. п.; не пригоден для применения в пищевой промышленности. Рекомендуются в комбинации с дитиокарбаматами и тиурамами для непрерывной вулканизации в паровой среде. Для каучуков НК, СКИ-3, СКД, СКС, СКН.

***N*-Оксидиэтиленбензтиазол-2-сульфенамид.** Очень хорошо распределяется в резиновых смесях, особенно, если температура введения выше плавления; следует избегать слишком высоких температур при введении. Стабильность при обработке чрезвычайно высокая, в том числе с техническим углеродом П-234 при высоких температурах обработки. Добавки оксида цинка необходимы. Добавки жирных кислот рекомендуются. Добавки серы необходимы. Чрезвычайно замедленное начало вулканизации, крутая кривая, быстрое начало вулканизации в паровой среде; непригоден для вулканизации в среде горячего воздуха. Вулканизация активируется ускорителями основного характера, тиурамами, дитиокарбаматами, каптаксом и некоторыми соединениями основного характера типа MgO или регенератом, полученным щелочным методом. Вулканизация замедляется *N*-циклогексилтиофталимидом, *N*-нитрозодифениламиноом, фталевым ангидридом, активированным оксидом цинка. Плато вулканизации очень хорошее. Свойства вулканизатов: условная прочность при заданном удлинении высокая; сопротивление старению очень

хорошее, особенно при малых содержаниях серы. Области применения. Изделия, испытывающие высокие динамические нагрузки: шины, амортизаторы, транспортные ленты, уплотнители, обувь и т. п.; не пригоден для применения в пищевой промышленности. Особенно для РТИ с – высокими дозировками технического углерода, регенерата и молотых отходов. Для каучуков НК, СКИ-3, СКД, СКС, СКН.

Дифенилгуанидин. Распределение в смесях очень хорошее. Стабильность при обработке хорошая при обработке и хранении смесей. Добавки оксида цинка необходимы. Добавки жирных кислот замедляют вулканизацию. Добавки серы необходимы. Медленная вулканизация. Вулканизация активируется дитиокарбаматами, тиурамами, тиазолами и сульфенамидами. Вулканизация замедляется фталевым ангидридом и другими типами органических кислот, *N*-нитрозодифениламинол. Дифенилгуанидин активирует дитиокарбаты, тиурамы, тиазолы и сульфенамиды. После плато наблюдается значительная реверсия. Свойства вулканизаторов: условная прочность при заданном удлинении высокая; сопротивление старению небольшое, рекомендуется применять противостарители. Области применения. В отдельности для толстостенных изделий; в качестве вторичного ускорителя при производстве шин, РТИ, обуви и т. п.; эффект ультраускорителей достигается с каптаксом; непригоден для светлых изделий и для пищевой промышленности. Для НК, СКИ-3, СКС, СКН, полихлоропрена, СКД.

1.2.5 Противостарители

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

Основной причиной изменения свойств резин является окисление каучуков, причем воздействие теплоты, света, ионизирующих

излучений, механических деформаций активизирует процесс окисления.

Воздействие кислорода на резины на основе большинства синтетических каучуков проявляется в дальнейшем структурировании материала, снижении эластичности и увеличении твердости. В резинах на основе изопреновых каучуков и бутилкаучука преобладающим является процесс распада макромолекул эластомера, приводящий к уменьшению условного напряжения при заданном удлинении, сопротивления разрыву и раздиру, а также к увеличению остаточной деформации. Очевидно, что надежность и продолжительная работоспособность резиновых изделий зависит от степени подавления этих нежелательных процессов старения.

Вследствие чрезвычайного разнообразия условий эксплуатации для их защиты от старения используется специальная группа веществ - противостарители, состоящие из антиоксидантов, антиозонантов, противоутомителей, светостабилизаторов, антирадов, защитных восков и других продуктов.

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

Так, технический углерод, с одной стороны, адсорбирует ингибиторы окисления и таким образом снижает сопротивление резин старению, с другой - он может связывать свободные радикалы и тем самым уменьшает скорость окисления полимера.

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

Различным образом на поведение резин при старении влияет природа вулканизационной сетки. В серных вулканизатах при уме-

ренной температуре (до 70 °С) свободная сера и полисульфидные поперечные связи замедляют окисление. Однако при более высоких температурах наблюдается ускорение процесса старения.

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

Большое значение имеет растворимость противостарителей в каучуке. Наибольшие затруднения вызывают вещества хорошо растворимые при повышенных температурах и мало растворимые при пониженных температурах. Такие продукты интенсивно мигрируют на поверхность вулканизатов, что существенно снижает их защитное действие.

При выборе противостарителей следует учитывать их летучесть, влияние на технологические свойства резиновых смесей (склонность к преждевременной вулканизации, пластозластические характеристики и др.), кинетику вулканизации и технические параметры вулканизатов. Необходимо отдавать предпочтение тем соединениям, которые не оказывают заметного влияния на указанные характеристики.

Как правило, с увеличением содержания противостарителей эффективность их действия возрастает. Однако для многих соединений существует оптимальная концентрация, выше которой эффективность действия противостарителей не увеличивается, а в отдельных случаях и падает. Оптимальное содержание устанавливается с учетом условий эксплуатации резиновых изделий и экономических соображений. В большинстве случаев содержание противостарителей в резинах составляет 0,5-5,0 мас.ч., причем для изделий, эксплуатирующихся в условиях повышенных температур и многократных деформаций, применяются наибольшие концентрации. При определении концентрации противостарителей необходимо учитывать, что

для защиты каучуков от действия кислорода при хранении в них на стадии получения вводят 1-2 мас.ч. указанных продуктов.

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

Сопротивление резин действию многократных деформаций, иначе называемая усталостная прочность, может быть значительно повышено введением противоустомителей. Большинство из них одновременно является хорошими антиоксидантами. Наряду с этим известно, что далеко не все вещества, способные ингибировать окислительные процессы, являются хорошими противоустомителями. Наиболее высоким защитным действием в условиях многократных деформаций обладают вторичные ароматические амины, в частности N, N' -замещенные n -фенилендиамины и производные дифениламина.

В атмосферных условиях под влиянием ультрафиолетового излучения и озона протекает процесс светоозонного старения резин. В случае, если резина находится в растянутом состоянии, основным фактором старения является озон. Под влиянием озона на поверхности резины возникают трещины, расположенные перпендикулярно направлению действия напряжений. Разрастание трещин приводит к разрушению материала. В этих условиях свет, как правило, ускоряет процесс старения. В недеформированном состоянии старение резины в атмосферных условиях вызывается, главным образом, воздействием солнечной радиации и проявляется в образовании мелкой сетки трещин на поверхности, а также в изменении механических свойств. Следует отметить, что наименьшей светоозонной стойкостью обладают резины на основе высоконенасыщенных каучуков,

причем световое старение с наибольшей скоростью протекает в резинах без технического углерода.

Для защиты от действия озона применяются совместно химические и физические противоозоностарители (антиозонанты).

К химическим антиозонантам с высокой активностью относятся алкил- и арилзамещенные *n*-фенилендиамины, а также продукты конденсации анилина или *n*-этоксанилина с ацетоном. Для защиты цветных резин применяются фенолсульфиды. Оптимальное содержание химических антиозонантов составляет 2-5 мас.ч.

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

Светлые резины защищаются от воздействия солнечной радиации с помощью неокрашивающих антиоксидантов в сочетании со светофильтрами (красителями, производными бензохинона).

Современные рецептуры резин, как правило, содержат два и более веществ, предназначенных для защиты от старения. Применение нескольких противостарителей, с одной стороны, обусловлено отсутствием универсальных продуктов, а с другой - возможностью существенного повышения защитного действия. Так, хорошо известен эффект возрастания активности системы, состоящей из замещенных фенолов и аминов с эфирами фосфористой кислоты, аминов с сульфидами (некоторыми ускорителями вулканизации, например, каптаксом).

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

старению.

Свойства противостарителей, применяемых в резиновой промышленности

Замещенные монофенолы. 2,6 - Ди - трет - бутил - 4 - метилфенол. Торговое название: Алкофен БП, ионол, САО-1, нонокс ТВС. Низкая стоимость; минимальное окрашивание резин, высокая стабильность в каучуке, не влияет на скорость вулканизации. Применяется для стабилизации каучуков общего назначения, в каркасных резинах и белых боковин шин, цветных резинах.

Замещенные бисфенолы. 2,2'Метиленбис(4 - метил - 6 - трет - бутилфенол). Торговое название: Бисалкофен БП, САО-5, продукт 2246, антиоксидант 1. Средняя стоимость; некоторое окрашивание, низкая летучесть, не влияет на скорость вулканизации. Применяется для стабилизации латексов, для светлых и цветных резин, стабилизации каучука.

Полифенолы. Продукт конденсации *n*-крезола с дициклопентадиеном. Торговое название: Вингстай Л. Стоимость от средней до высокой; слабое окрашивание, низкая летучесть, не влияет на скорость вулканизации, очень устойчив. Применяется для стабилизации латекса, латексных изделий, белых резин.

Фенолсульфиды. 6 - трет - бутил - 3 - этилфенол. Торговое название: Тиоалкофен БМ, сантовайт кристалл, сантовайт МК. Стоимость от средней до высокой; слабое окрашивание, низкая летучесть. Применяется для латексных изделий.

Смесь фенолов и фосфитов. Торговое название: эджрайт, гелтрол. Средняя стоимость; защитное действие выше, чем у фенолов. Применяется для стабилизации каучуков общего назначения, латексных изделий.

Алкилированные дифеноламины. Низкая стоимость; слабое окрашивание, незначительное влияние на скорость вулканизации, активность выше, чем у некоторых фенолов. Применяется для стабилизации нитрильных каучуков, изделий из латекса, ограниченно используются в резиновых смесях.

Арилнафтиламины. Фенил - β - нафтиламин. Торговое название: Неозон Д, PBN, антиоксидант PBN, нонокс Д. Средняя стоимость; активный антиоксидант, средняя летучесть, незначительное влияние на вулканизацию, некоторое окрашивание, повышенная токсичность. Применяется для стабилизации каучуков общего назначения, резинотехнических изделий, шин.

Продукт конденсации ацетона с анилином. 1,2 - Дигидро - 2,2,4 - три - метилхинолин. Торговое название: Ацетонанил, эджрайт АК, антиоксидант 184. Средняя стоимость; очень низкая летучесть, хорошее сопротивление старению, среднее окрашивание. Применяется для теплостойких резины всех видов.

Продукт конденсации ацетона с дифениламино. Торговое название: Акридин МД, BLE-25, эджрайт, суперфлакс. Средняя стоимость; активный антиоксидант, активен в динамических условиях, заметная летучесть. Применяется для стабилизации каучуков, может применяться для большинства крупнотоннажных изделий.

***N*, *N'* - Алкил - *N'* фенил - *n* - фенилендиамины. *N* - Изопропил - *N'* - фенил - *n* - фенилендиамин.** Торговое название: Диафен ФП, сантофлекс 36, продукт 4010 NA. Средняя стоимость; летуч, токсичен, активность зависит от заместителей в бензольном кольце, прекрасный противоиумитель, окрашивает резины, активизирует вулканизацию. Применяется как противоиумитель, дезактиватор металлов переменной валентности. Используется в протекторах, боковинах шин, РТИ для стабилизации каучуков.

***N*, *N'* - Диарил - *n* - фенилен - диамины. *N* - Фенил - *N'* - *o* - толил - *n* - фенилендиамин.** Торговое название: Вингстай 100. Средняя стоимость; низкая летучесть, токсичный, ограниченная растворимость, прекрасный антиоксидант и противоиумитель, окрашивает резины, незначительное влияние на вулканизацию. Применяется для стабилизации каучуков, протекторов, боковин, РТИ.

1.3 Пример составления базового рецепта резиновой смеси

Пример. Составить базовый рецепт протекторной резиновой смеси для покрышек, предназначенных для комплектования сельскохозяйственных прицепов, эксплуатирующихся в средней полосе России.

Предварительно выявим технические требования к протекторным резинам, исходя из функции протектора в покрышке, и взаимосвязи между характеристиками протектора и эксплуатационными параметрами покрышки.

Протектор состоит из беговой дорожки и минибоковин, составляющих единое целое, и предназначен для создания необходимого сцепления покрышки с дорогой и защиты каркаса от механических повреждений и проникновения влаги. Следовательно, высокие требования должны предъявляться прежде всего к атмосферо- и износостойкости резин. Все резины, применяемые при производстве шин, также должны обладать высокой усталостной выносливостью и малым теплообразованием при высокочастотных циклических деформациях, повышенной прочностью при растяжении и сопротивлением раздиру.

Перечисленные параметры резин не должны претерпевать существенных изменений в интервале от минус 50 до +50°C на протяжении всего срока эксплуатации шины.

Учитывая относительно мягкие условия работы данной покрышки (мягкий грунт, низкие скорости), не следует стремиться к достижению максимально возможных показателей резин, определяющих качество покрышек, так как это потребует применения ингредиентов повышенной стоимости и приведет к неоправданному, с практической точки зрения, удорожанию продукции.

В производстве протекторных резин важнейшими операциями являются:

- приготовление резиновой смеси,

- выпуск профилированной протекторной ленты на экструдерах,
- сборка покрышки,
- формование,
- вулканизация.

Эффективное использование современного высокопроизводительного оборудования возможно только в том случае, если резиновые смеси обладают определенным комплексом технологических свойств. Особенно высокие требования предъявляются к стойкости к преждевременной вулканизации, величине плато вулканизации, шприцуемости, каркасности и конфекционной клейкости резиновой смеси.

Разработка базового рецепта резиновой смеси, независимо от назначения, всегда начинается с определения класса каучука.

Приняв за критерий качества протекторных резин износостойкость, по данным раздела 1.2.1 установим, что наибольших значений она достигает в резинах на основе полиуретановых, бутадиеновых, бутадиен-стирольных и изопреновых каучуков.

Анализ показателей резин на основе указанных полимеров приводит к выводу, что наилучшее сочетание физико-механических и технологических свойств, при минимальной стоимости будет в резинах на основе комбинации стереорегулярного бутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков при относительном содержании первого полимера 0,3-0,5.

Действительно, применение полиуретановых каучуков нецелесообразно из-за пониженной усталостной выносливости при многократных деформациях, не высокой морозостойкости и относительно высокой стоимости резин на их основе.

Из оставшихся полимеров по комплексу физико-механических свойств, следовало бы отдать предпочтение бутадиеновому каучуку, однако резиновые смеси на его основе характеризуются неудовлетворительными технологическими свойствами (плохая шприцуемость, большая усадка, пониженная когезионная прочность).

Существенного улучшения технологических свойств можно достигнуть путем применения его комбинации с изопреновыми или бутадиенстирольными каучуками. Хотя сочетание с изопреновыми каучуками придает вулканизатам более высокую усталостную выносливость, а резиновым смесям - необходимую конфекционную клейкость, выбранная выше комбинация каучуков обеспечивает необходимый уровень технических свойств, но при наименьшей стоимости.

Закончить выбор каучуковой основы резиновой смеси следует определением конкретной марки, выпускаемой промышленностью. В данном случае из бутадиеновых каучуков можно рекомендовать полимер СКД марки П, а из бутадиен-стирольных (метилстирольных)-СКС(СКМС)-30АРКМ-15, макромолекулы которых обладают наибольшей степенью регулярности в этом классе каучуков и которые легко перерабатываются на стандартном оборудовании за счет наполнения маслом.

При разработке рецептур резин на основе каучуков общего назначения после определения полимерной основы необходимо рассмотреть вопрос о возможности применения регенерата. Введение данного продукта приводит к существенному снижению стоимости и оказывает положительное влияние на большинство технологических свойств резиновых смесей (текучесть, шприцуемость, плато вулканизации, каркасность). Однако, особенно при введении больших количеств, уменьшаются эластичность, прочность при растяжении, износостойкость и усталостная прочность. Для разрабатываемой резины можно рекомендовать применение регенерата, но для уменьшения его отрицательного влияния на физико-механические свойства необходимо использовать только высококачественные марки, полученные из протекторов изношенных покрышек термомеханическим методом или методом диспергирования (марки РПТ или РПД), в количестве не более 10-15 мас.ч.

При выборе марки и содержания технического углерода необходимо руководствоваться опытными данными о взаимосвязи между структурными параметрами наполнителей (дисперсность, удельная поверхность, содержание водорода и кислорода, структурность) и

техническими свойствами резин, а также практическими рекомендациями по применению отдельных марок технического углерода в резинах, выпускаемых промышленностью (табл. 1.3). При этом не следует упускать из виду, что чем выше усиливающее действие, тем выше стоимость наполнителя. Вместе с тем любая марка технического углерода по стоимости ниже стоимости каучуков, повышение его содержания в резине приводит к снижению ее стоимости.

В соответствии с вышеизложенными данными, приведенными в разделе 1.2.2, для разрабатываемой резины следует рекомендовать технический углерод марки П-514 в количестве 60-70 мас.ч.

Применение усиливающих наполнителей при общем положительном воздействии на большую часть технических свойств резин приводит к снижению эластичности, повышению теплообразования при многократных деформациях вулканизатов и уменьшению вязкости резиновых смесей. Подавить нежелательные воздействия можно введением в состав резин пластификаторов и мягчителей.

Для повышения эластичности, уменьшения теплообразования и увеличения текучести резиновой смеси на основе комбинации бутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков следует использовать масла с преобладающим содержанием ароматических углеводородов, например, масло ПН-6 в количестве 10-20 мас.ч., включая масло, содержащееся в каучуке. Низкую клейкость резин на основе принятой композиции каучуков можно повысить до требуемого уровня дополнительным введением второго мягчителя – инден-кумароновой смолы в количестве 5 мас.ч.(см. раздел 1.2.3).

В качестве вулканизирующего агента в данном случае следует использовать элементарную серу 1,5-2,5 мас.ч., с помощью которой достигается наиболее высокая динамическая выносливость резин.

Обязательными компонентами серной вулканизирующей группы являются активаторы вулканизации, из которых наиболее широкое применение находит оксид цинка в сочетании со стеариновой кислотой. Необходимая степень активирования процесса вулканизации в данном случае будет достигнута при концентрации оксида цинка около 3 ч. и стеариновой кислоты – 1 мас.ч.

Кинетика изменения свойств резиновых смесей при вулканизации зависит от типа и содержания ускорителя (ускорителей) вулканизации. Приняв в качестве критерия качества такие требования к разрабатываемой смеси, как высокая стойкость к преждевременной вулканизации и наличие широкого плато вулканизации, по данным раздела 1.2.4 можно установить, что только ускорители класса сульфенамидов отвечают указанным требованиям. Из выпускаемых отечественной промышленностью двух ускорителей этого класса: сульфенамида М и сульфенамида Ц – предпочтение следует отдать последнему из-за более низкой оптовой цены и меньшей вредности. При выборе оптимальной концентрации ускорителя не следует превышать уровня 1,5 мас.ч., поскольку при более высоком содержании уменьшается динамическая выносливость резин.

Далее необходимо решить вопрос о целесообразности включения в состав резиновой смеси замедлителя подвулканизации. Для этого следует провести ориентировочную оценку требуемого индукционного периода, исходя из особенностей технологической схемы производства изделия, и сравнить его с предполагаемой величиной индукционного периода резиновой смеси без замедлителя.

Изготовление и шприцевание протекторной резиновой смеси в условиях, исключающих начало преждевременной вулканизации, необходимо, чтобы величина индукционного периода смеси при 120 °С составляла 25-30 мин. К этому времени необходимо прибавить еще около 15 мин – время, которое соответствует индукционному периоду 0,5-1 мин при температуре вулканизации (обычно температура вулканизации покрышек 160-180 °С), необходимому для формирования покрышки и рисунка протектора. Следовательно, индукционный период резиновой смеси при 120°С должен составлять не менее 45 мин.

Проведем оценку индукционного периода нашей смеси, воспользовавшись материалами раздела 1.2.4. В таблице 1.6 показано, что резиновая смесь на основе НК с техническим углеродом П-324 и сульфенамидом Ц обладает при 120 °С индукционным периодом, равным 20 мин. Учитывая, что технический углерод П-324 и П-514

близки по влиянию на преждевременную вулканизацию резин, а скорость вулканизации бутадиен-стирольных каучуков примерно в два раза меньше, индукционный период разрабатываемой смеси ориентировочно составляет около 40-45 мин.

Очевидно, что в данном случае следует рекомендовать использование замедлителя преждевременной вулканизации, например 0,6 мас.ч. фталевого ангидрида, чтобы исключить возможное начало преждевременной вулканизации на всех стадиях производства, где требуется, чтобы резиновая смесь находилась в вязкотекучем состоянии.

Поскольку боковины покрышек на протяжении всего времени эксплуатации подвергаются воздействию атмосферного кислорода, озона, теплоты, солнечной радиации и циклических деформаций, в состав резиновой смеси необходимо ввести противостарители высокой активности.

Ни один из известных противостарителей не в состоянии обеспечить длительную защиту резин от всех перечисленных факторов, поэтому на практике в таких случаях прибегают к применению систем противостарителей (см. раздел 1.2.5). Для данной резиновой смеси можно рекомендовать следующую систему противостарителей: диафен ФП-1; параоксинеозон - 1 и воск ЗВ-1 - 1 мас.ч.

Таким образом, в окончательном виде базовый рецепт резиновой смеси протектора покрышки, предназначенной для сельскохозяйственных прицепов, представлен в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Базовая рецептура протекторной резиновой смеси для покрышек, предназначенных для комплектования сельскохозяйственных прицепов, эксплуатирующихся в средней полосе России

Ингредиент	Дозировка, мас.ч.
Каучук СКД-П	30,0 - 50,0
Каучук СКМС-ЗОАРКМ-15	50,0 - 70,0
Регенерат РПТ или РПД	10,0 - 15,0
Технический углерод П-514	60,0 - 70,0
Масло ПН-6ш	15,0-20,0
Инден-кумароновая смола	5,0
Элементарная сера	1,5 - 2,5
Оксид цинка	3,0
Стеариновая кислота	1
Сульфенамид Ц	1,1 - 1,5
Фталевый ангидрид	0,6
Диафен ФП	1,0
Параоксинеозон	1,0
Воск ЗВ-1	1,0

1.4 Оптимизация рецептур резиновых смесей

После создания базового рецепта резиновой смеси приступают к его оптимизации, заключающейся в нахождении концентраций отдельных компонентов, при которых показатели вулканизатов, определяющие качество готового изделия достигают наивысших значений, резиновая смесь отвечает требуемому уровню технологических свойств, а материальные и энергетические затраты на изготовление изделия минимальны. Некоторые из методик определения оптимального содержания ингредиентов рассмотрены в главе 3.

Известны различные пути поиска оптимального соотношения отдельных ингредиентов. Ранее эта задача решалась путем постановки пассивного эксперимента, заключающегося в последовательном изучении влияния на свойства резин содержания каждого из компонентов в отдельности при фиксированных количествах других. Однако данный метод связан со значительными затратами времени и материалов, так как на свойства резин оказывает влияние большое число факторов. Кроме того, полученный результат может и не быть оптимальным из-за наличия эффекта взаимодействия компонентов при совместном их присутствии.

Задачи нахождения оптимальных условий часто встречаются в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, поэтому к настоящему времени разработаны специальные математические методы, позволяющие получать более обширную информацию о поведении изучаемого объекта, чем при постановке пассивного эксперимента, при существенном сокращении необходимого объема экспериментальных данных.

Подобные методы построены на создании некоторой математической модели, позволяющей описать поведение исследуемой системы. В каждом конкретном случае математическая модель создается, исходя из целевой направленности объекта и задач исследования, с учетом требуемой точности решения и достоверности исходных данных.

В зависимости от степени изученности процесса, подлежащего

оптимизации, построить математическую модель можно двумя способами.

Если имеется надежная и достаточная информация о совокупности физико-химических процессов, протекающих в исследуемом объекте, то математическая модель может быть представлена системой алгебраических или дифференциальных уравнений, устанавливающих взаимосвязь между его важнейшими параметрами.

Очевидно, что подобные модели, связывающие в виде некоторой системы математических уравнений технологические свойства резиновых смесей и механические показатели вулканизатов с составом, а также температурно-временными параметрами изготовления, переработки и вулканизации резин, теоретически возможны. Однако известные в настоящее время функциональные связи между перечисленными выше параметрами не могут быть использованы для построения математической модели, так как, как правило, они являются эмпирическими и удовлетворительно описывают экспериментальные данные только модельных резин.

При отсутствии или весьма ограниченном объеме теоретических сведений о моделируемом объекте, когда неизвестен даже ориентировочный вид соотношений, описывающих его свойства, уравнения математического описания могут представлять собой систему эмпирических зависимостей, полученных в результате статистического обследования объекта. Модели обычно имеют вид корреляционных или регрессионных соотношений между входными и выходными параметрами. Вывод указанных соотношений возможен лишь при наличии действующего объекта, который допускает выполнение определенного объема экспериментальных исследований. Недостатком таких моделей является относительная узость области изменения их параметров, расширение которой связано с серьезным усложнением зависимостей. Разумеется, подобные модели не отражают физических свойств объекта моделирования, поэтому результаты, полученные для одного объекта, не могут быть распространены на другой, даже близкий по структуре.

Хотя статистические модели уступают по своим возможностям

моделям, построенным с учетом закономерностей процессов, но во многих случаях, в частности при разработке рецептур резин, вполне применимы. Только благодаря им можно успешно решить задачи оптимизации.

При исследовании объектов с привлечением вероятностно-статистических методов применяют активный эксперимент, который ставится по заранее составленному плану (планирование эксперимента). При этом предусматривается одновременное изменение всех параметров, влияющих на процесс, что позволяет сразу установить силу взаимодействия параметров и поэтому сократить общее число опытов.

Используя при обработке опытных данных принципы регрессионного и корреляционного анализа, можно выявить зависимость между переменными и условиями оптимума. В этом случае математической моделью являются функции отклика, связывающие параметр (параметры) оптимизации, с переменными параметрами, которые экспериментатор варьирует при проведении опытов.

1.5 Контрольные задания

Определить назначение каждого ингредиента резиновой смеси, дать качественную оценку технологических свойств резиновых смесей, физико-механических свойств вулканизатов и установить, для каких резиновых изделий могут быть рекомендованы составы, приведенные в таблицах 1.10 - 1.16.

Таблица 1.8 – Состав рецептуры 1

Ингредиенты	Навеска мас.ч.
Бутилкаучук БК-2045	95,0
Наирит ПНК-40	5,0
Технический углерод П-514	60,0
Масло И-8а	7,1
Инден-кумароновая смола	3,0
Оксид цинка	3,0
Стеариновая кислота	1,0
Смола амберол ST-137	8,0

Таблица 1.9 – Состав рецептуры 2

Ингредиенты	Навеска мас.ч.
СКН-40М	100,0
Технический углерод П-803	50,0
Дибутилфталат	10,0
Сера	1,5
Сульфенамид Ц	0,7
Оксид цинка	3,0
Стеариновая кислота	1,0
Диафен ФП	1,0
Фталевый ангидрид	0,5

Таблица 1.10 – Состав рецептуры 3

Ингредиенты	Навеска мас.ч.
СКМС-30АРКМ-15, I группа	70,0
СКИ-3. II группа	30,0
Регенерат РШТ	16,0
Технический углерод П-514	46,0
Белая сажа БС-120	5,0
Масло ПН-6	8,0
Сера	2,0
Сульфенамид Ц	0,9
Оксид цинка	5,0
Стеариновая кислота	1,0
Олеиновая кислота	0,5
Бензойная кислота	0,5
Диафен ФП	1,0
Неозон Д	0,5
Защитный воск ЗВ-1	1,0
Смола октофор N	1,5
Модификатор РУ-1	1,0
Смола СФ-281	1,0
Фталевый ангидрид	1,0

Таблица 1.11 – Состав рецептуры 4

Ингредиенты	Навеска мас.ч.
СКИ-3, I группа	70,0
СКД, II группа	30,0
Технический углерод П-234	50,0
Масло ПН-6	10,8
Инден-кумароночная смола	2,4
Канифоль сосновая	1,0
Сера	1,7
Сульфенамид М	1,0
Альтакс	0,2
Оксид цинка	5,0
Стеариновая кислота	2,0
Олеиновая кислота	1,5
Бензойная кислота	1,1
Флектоль-флейкс	2,5
Диафен ФП	1,0
Защитный воск ЗВ-1	1,0
Фталевый ангидрид	0,5

Таблица 1.12 – Состав рецептуры 5

Ингредиенты	Навеска мас.ч.
Бутилкаучук БК-1030	70,0
СКИ-3	30,0
Технический углерод П-234	50
Сера	2,0
ТМТД	1,0
Каптакс	0,5
Оксид цинка	5,0
Стеариновая кислота	1,0

Таблица 1.13 – Состав рецептуры 6

Ингредиенты	Навеска мас.ч.
Бутилкаучук БК-1030	100,0
Технический углерод П-234	50,0
Белая сажа БС-120	40,0
Каолин	60,0
Перекись дикумила	2,0
Оксид цинка	3,0
Стеариновая кислота	1,0

Таблица 1.14 – Состав рецептуры 7

Ингредиенты	Навеска мас.ч.
Бутилкаучук БК-1030	50,0
СКЭПТ-40	50,0
Технический углерод П-324	50,0
Масло И-8а	10,0
Сера	2,0
ТМТД	1,5
Каптакс	0,5
Оксид цинка	5,0
Стеариновая кислота	2,0
Редоксайд	10,0

Таблица 1.15 – Состав рецептуры 8

Ингредиенты	Навеска мас.ч.
СКЭПТ-40	100
Технический углерод П-324	45,0
Масло ПН-6	20,0
Сера	2,0
ТМТД	1,5
Каптакс	0,5
Оксид цинка	5,0
Стеариновая кислота	2,0

Таблица 1.16 – Состав рецептуры 9

Ингредиенты	Навеска мас.ч.
СКИ-3	50
СКД, II группа	50
Регенерат РПТ	15
Технический углерод П-234	60
Масло ПН-6	10
Инден-кумароновая смола	2
Сера	1,8
Сульфенамид М	1
Оксид цинка	5
Стеариновая кислота	2
Диафен ФП	1
Защитный воск ЗВ-1	1
Сантогард РVI	2

Глава 2

Совместимость МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

При подготовке главы использовались источники [7–9]

2.1 Термодинамическая совместимость полимеров

Существующая технологическая практика изготовления резин, клеев, пластмасс, лаков, герметиков и других многокомпонентных полимерных материалов указывает на возможности изготовления смесей полимеров с разнообразными свойствами. Применяя различные способы совмещения, почти любую пару полимеров можно смешать на вальцах или в резиносмесителе при температурах выше температуры стеклования компонентов. Вследствие высокой вязкости полученная макрооднородная система не расслаивается на макроскопические фазы, как, например, вода и бензин. Однако возможность механического смешения полимеров не говорит еще об их совместимости, так же как и о принципиальном характере свойств такой композиции.

С термодинамической точки зрения высокополимерные аморф-

ные материалы представляют собой жидкости, находящиеся в твердом агрегатном состоянии, поэтому для первичной оценки их способности к самопроизвольному смешению могут быть использованы закономерности, определяющие смешение двух жидкостей. В 1937 г. В.А. Каргиным совместно с С.П. Палковым и З.А. Роговиным было показано, что растворы полимеров являются термодинамически устойчивыми системами, свойства которых не зависят от способа получения, и к ним применимо правило фаз.

Представления о жидкостной природе полимеров позволяют в настоящее время дать определение термодинамической совместимости полимеров, как способности к образованию в любых соотношениях устойчивой однофазной системы. В соответствии с указанным определением термодинамически совместимыми полимерами являются такие полимеры, которые при постоянном объеме смешиваются с уменьшением свободной энергии ($\Delta F < 0$), а при постоянном давлении – с уменьшением термодинамического потенциала ($\Delta G < 0$). Изменение термодинамического потенциала системы определяется изменениями энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) и температурой опыта ($T, ^\circ\text{K}$):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.1)$$

При смешении разнородных молекул, не сопровождающимся уменьшением их гибкости, энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$). Изменение энтальпии при смешении будет зависеть от характера взаимодействия компонентов.

Если при смешении двух полимеров выделяется тепло вследствие того, что энергия взаимодействия разнородных молекул превышает энергию собственного межмолекулярного взаимодействия, то такие полимеры будут полностью термодинамически совместимыми ($T \cdot \Delta S > 0$ и $\Delta H < 0$, следовательно, $\Delta G < 0$). При отрицательном изменении энтальпии в процессе смешения выделяется тепло (тепловой эффект смешения $\Delta Q > 0$).

Полимеры представляют материалы с определенной степенью ближнего порядка, проявляющемся в образовании высокоорганизо-

ванных структур. С увеличением количества и степени упорядоченности надмолекулярных образований возрастает энергия, которая должна быть затрачена на их разрушение.

Поэтому при совмещении полимеров для достижения положительного теплового эффекта смешения необходимо, чтобы энергия, выделяющаяся вследствие взаимодействия разнородных молекул, превосходила энергию их собственного взаимодействия в неупорядоченном состоянии и энергию образования соответствующих кристаллических и других высокоорганизованных структур. Такие системы очень редки. Выделение тепла можно ожидать только при каких-то особенных условиях, например, при смешении полимеров с функциональными группами, способными к образованию прочных межмолекулярных или химических связей (карбоксилсодержащие и винилпиридиновые каучуки). Опыт показывает, что подавляющее большинство полимеров смешивается с поглощением тепла или имеет тепловой эффект, близкий к нулю. Для достижения термодинамической совместимости таких систем ($\Delta H > 0$) необходимо, чтобы выполнялось соотношение

$$T \cdot \Delta S > \Delta H \quad (2.2)$$

Следовательно, для априорного определения возможности термодинамического совмещения полимеров необходимо сопоставить возможные изменения энтропии и энтальпии. Для предварительной оценки значений энтропийной и энергетической составляющих в уравнении 2.1 можно воспользоваться основными соотношениями теории растворов.

В системах, в которых гибкость полимерных цепей не меняется, увеличение энтропии при смешении определяется изменением термодинамической вероятности числа возможных комбинаций расположения молекул. Так как при этом увеличивается объем, который могут занимать молекулы каждого из компонентов, то соответственно увеличивается количество возможных комбинаций их расположения.

Математически увеличение энтропии ($\Delta S_{см}$) при смешении за

счет возрастания числа возможных расположений смешиваемых молекул определяется уравнением:

$$\Delta S_{\text{см}} = -R \cdot (n_1 \cdot \ln N_1 + n_2 \cdot \ln N_2); \quad (2.3)$$

где R -газовая постоянная; n_1 и n_2 -число молей смешиваемых компонентов; N_1 и N_2 - мольные доли компонентов в смеси (отношение числа молей каждого компонента к общему числу молей смеси $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ и $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$ соответственно).

Изменение энтальпии, когда смешение полимеров, как и любых других жидкостей, является чисто статистическим процессом и не сопровождается изменением объема системы и выделением тепла, определяется соотношением:

$$\Delta H_{\text{см}} = V_{\text{см}} \left[\left(\frac{E_1}{V_1} \right)^{0,5} - \left(\frac{E_2}{V_2} \right)^{0,5} \right]^2 \cdot v_1 \cdot v_2 \quad (2.4)$$

где $V_{\text{см}}$ - общий объём смеси; v_1 и v_2 - объёмы смешиваемых компонентов.

Величина E/V - удельная энергия когезии, она характеризует потенциальную энергию взаимодействия молекул (плотность энергии молекулярного притяжения) E в единице объема материала. Величину $(E/V)^{0,5}$ принято называть параметром растворимости (δ). Разность величин, заключенных в квадратные скобки, постоянна для любой пары полимеров и обозначается как параметр β :

$$\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.5)$$

Уравнение 2.5 показывает, что при смешении полимеров с увеличением различий в параметрах растворимости компонентов повышается значение ΔH и уменьшается вероятность достижения термодинамической совместимости. Размеры молекул смешиваемых компонентов не влияют на значение удельной энтальпии смешения.

Рассмотренные общие закономерности термодинамики смесей полимеров хорошо согласуются с известными экспериментальными данными, показывающими, что истинная растворимость большинства каучуков друг в друге составляет 1-5%.

Вследствие гетерогенности подавляющего большинства смесей полимеров их свойства в значительной степени зависят от характера взаимодействия на границе раздела фаз. С.С. Воюцким с сотрудниками было проведено систематическое исследование взаимодиффузии полимеров в зоне контакта. Молекулы термодинамически совместимых полимеров диффундируют до полного растворения и образования однофазного термодинамически устойчивого раствора.

При отсутствии термодинамической совместимости происходит локальная диффузия, глубина которой во многом зависит от соотношения δ смешиваемых полимеров. Локальная диффузия молекул полимера из одной фазы в другую существенно снижает поверхностное натяжение в зоне контакта. При значительном различии δ компонентов диффузия в зоне контакта определяется перемещением сегментов. Для большинства каучуков молекулярная масса кинетического сегмента лежит в интервале 1000-2000. В результате сегментальной диффузии образуется переходный слой, толщина которого достигает нескольких сотен ангстрем.

Если полимеры обеих фаз обладают одинаковой подвижностью или формируются из раствора, то происходит взаимодиффузия сегментов. При различной подвижности сегментов молекул смешиваемых компонентов в зоне контакта наблюдается односторонняя диффузия. Таким образом, в любой смеси полимеров компоненты находятся одновременно в трех состояниях: в виде частиц различных размеров, представляющих отдельную фазу, как истинный раствор и в виде переходного слоя, образованного за счет сегментальной растворимости. Например, при толщине переходного слоя 0,1 мкм и степени дробления полимеров до частиц с диаметром 1 мкм в переходном слое может находиться до 27% всей смеси. Соотношение указанных состояний зависит от термодинамических характеристик компонентов и от условий смешения и определяет технологические и эксплуатационные характеристики композиции.

2.2 Методы оценки термодинамической совместимости полимеров

В процессе исследования свойств смесей полимеров неоднократно проводились экспериментальные работы по определению их совместимости. При этом особое внимание уделялось термодинамическим характеристикам (изменение теплоты и свободной энергии при смешении, расслаивание растворов полимеров) или показателям фазового состояния смеси полимеров. Наиболее сложным явился вопрос, что может служить мерилем фазового состояния, ведь даже низкомолекулярные жидкости содержат ассоциированные молекулы. В связи с указанным представлением об однофазной системе, как системе, где смеси компонентов раздроблены до молекулярных размеров, неточны. Смесей полимеров являются однофазными, когда они обладают полной структурной однородностью, характеризуются одной областью стеклования, поэтому для практической оценки наличия полной или ограниченной термодинамической совместимости решающее значение имеют точные физические методы определения температурных областей релаксационных переходов в полимерах и их смесях.

Сужествуют следующие методы оценки совместимости полимеров:

- определение теплоты смешения;
- определение соотношений параметров растворимости;
- изучение свойств смесей растворов;
- определение температуры стеклования смесей;
- изучение изменения динамического модуля и гистерезисных потерь;
- метод радиотермолюминесценции;
- оптические методы;

- определение взаимной растворимости;
- изучение физических и механических свойств смесей.

2.2.1 Определение теплоты смешения полимеров

При смешении двух полимеров, имеющих близкие значения молекулярных масс и примерно одинаковую гибкость молекулярных цепей, в эквимолекулярных количествах изменение энтропии невелико. Различия в изменении свободной энергии при смешении разных полимеров связано преимущественно с различиями в теплотах смешения. Теплота смешения может быть рассчитана по закону Гесса из экспериментально найденной теплоты растворения исходных полимеров и их смесей. Для нахождения теплоты растворения требуются калориметры большой точности. Г.Л. Слонимский и Г.В. Струминский измерили теплоты растворения различных полимеров и рассчитали интегральные теплоты смешения.

Большинство изученных смесей полимеров имело нулевую или отрицательную теплоту смешения ($\Delta H \geq 0$), что указывало на отсутствие термодинамической совместимости. Положительный тепловой эффект наблюдался при смешении натурального каучука с полистиролом. Специфичность указанной системы была объяснена контракцией объема полимеров при вальцевании. В связи с большими экспериментальными трудностями данный метод не получил широкого распространения.

2.2.2 Определение соотношений параметров растворимости полимеров

Изменение энтальпии при смешении полимеров в основном определяется параметром β . Сравнивая параметры растворимости полимеров, получают количественную оценку их способности к смешению (при условии близких значений энтропии смешения для всех сравниваемых пар). Использование табличных значений параметров растворимости, простота и достаточно хорошее согласие с другими

свойствами позволяет по величине параметра β проводить предварительный выбор систем полимеров для решения тех или иных технических задач.

При известной теплоте испарения какого-либо вещества его параметр растворимости рассчитывается по формуле:

$$\delta = \sqrt{(\Delta H_T - R \cdot T) \cdot V^{-1}} \quad (2.6)$$

где T - температура опыта; ΔH_T - теплота испарения при данной температуре; V - мольный объем; R - газовая постоянная.

Смолл предложил рассчитывать параметр растворимости из условных величин энергий взаимодействия различных групп атомов, входящих в состав основного звена молекулярной цепи полимера в соответствии с уравнением:

$$\delta = \rho \cdot \sum F \cdot M^{-1} \quad (2.7)$$

где ρ - плотность полимера; F - энергия взаимодействия определенной группы атомов; M - молекулярная масса повторяющегося звена.

Расчет по формуле Смолла прост и удобен, однако он не учитывает всего многообразия межмолекулярного взаимодействия, например водородных связей, а потому является приближенным. Экспериментальные методы нахождения параметра растворимости основаны на изучении различных свойств растворов полимеров.

Например, параметр растворимости определяется путем исследования поведения полимеров в ряде неассоциированных растворителей, измерением энтальпии по осмотическому давлению, вязкости, светорассеянию, понижению точки замерзания и изменению других свойств растворов полимеров. Значения параметра δ достоверны в пределах точности используемых методов расчета, полученные разными методами, они могут несколько различаться между собой.

Для оценки способности к совмещению различных полимеров необходимо найти не абсолютную величину параметра растворимости, а разность между значениями параметров растворимости смешиваемых материалов. Поэтому, с целью изучения способности

к совместимости полимеров целесообразно пользоваться методом, единым для пластиков, каучуков и смол и дающим наилучшую воспроизводимость. Таким методом является изучение набухания полимера в подходящем растворителе.

При набухании сшитых полимеров или полимеров, содержащих кристаллическую фазу, в серии растворителей при отрицательном тепловом эффекте смешения ($\Delta H > 0$) наибольшая степень набухания (Q_∞) соответствует случаю, когда δ растворителя и δ полимера равны.

Построив график зависимости степени набухания данного полимера в серии растворителей от их параметров растворимости, по положению максимума кривой можно определить δ полимера.

В связи с трудностями, которые возникают при подборе необходимых растворителей, можно применять смеси растворителей с близкими значениями δ . В первом приближении значение плотности энергии когезии такой смеси растворителей принимается пропорциональным их объемному содержанию.

Нахождение параметра растворимости полимеров из данных зависимости $Q_\infty = \delta_p$ не всегда дает, достаточно точный результат. Чем меньше различия в δ растворителей, выбранных для испытаний, и искомого значения δ полимера, тем выше равновесная степень набухания и точнее результат. Влияние молярной массы растворителя при этом не учитывается. Предполагается, что удельная энергия межмолекулярного взаимодействия в системе полимеры – растворитель (набухший гель) является среднегеометрической из удельной энергии когезии компонентов. Однако это справедливо только для систем с близким характером действующих межмолекулярных сил.

При определении δ эластомеров необходимо сначала изготовить ненаполненный вулканизат, затем определить его равновесный модуль упругости и степень набухания в ряде растворителей с близким характером межмолекулярного взаимодействия, но с различными значениями параметра растворимости (например, в углеводородах). Определение равновесного модуля при растяжении вулканизата, предварительно набухшего в нелетучем растворителе (ва-

зелиновое масло или дибутилфталат), позволяет рассчитывать по уравнению Муни-Ривлина значение мольного объема цепей между узлами пространственной сетки вулканизата V_k :

$$f \cdot A_0^{-1} = V_k \cdot R \cdot T \cdot \varphi_n^{-1}(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (2.8)$$

где f - нагрузка, вызывающая относительную деформацию α образца с начальной (до набухания в масле) площадью поперечного сечения A_0 ; φ_n - объемная доля полимера в деформируемом образце.

Затем из данных по набуханию вулканизата в различных растворителях рассчитывается константа межмолекулярного взаимодействия χ (константа Хаггинса):

$$\chi = \frac{-\ln(1 - \varphi_k) - \varphi_k + \frac{V_p}{V_k} \left(0,5\varphi_k - \varphi_k^{\frac{1}{3}} \right)}{\varphi_k^2}, \quad (2.9)$$

где φ_k - объемная доля набухшего полимера в соответствующем растворителе образце; V_p - мольный объем растворителя.

Константа χ характеризует изменение энтальпии в системе при смешении полимера с растворителем. Зависимость константы χ от параметров растворимости компонентов с учетом коэффициента K , отражающим отклонение реальной системы от идеальной, выражается следующим соотношением:

$$\chi = \chi_s + \frac{K \cdot V_p (\delta_k - \delta_r)^2}{R \cdot T} \quad (2.10)$$

где χ_s - величина, обратная числу ближайших соседей кинетического сегмента молекул полимера; χ зависит от температуры опыта. При 20-25°C $\chi_s = 0,34$ для большинства каучуков в неполярных растворителях.

Для упрощения расчетов по формуле 2.9 можно пользоваться специальными номограммами. Значение равновесной степени набухания с достаточной степенью точности удобно определять весовым методом.

Уравнение 2.10 в координатах $\delta - \sqrt{(\chi - \chi_s) \cdot V_p^{-1}}$ представляет прямую линию для серии растворителей с одним и тем же значением коэффициента K . Пересечение указанной прямой с осью ординат дает отрезок, численно равный значению параметра растворимости изучаемого эластомера независимо от степени поперечного сшивания исходного вулканизата.

2.2.3 Изучение свойств смесей растворов полимеров

Для характеристики термодинамической совместимости полимеров изучается расслаивание растворов полимеров в общем растворителе при хранении. Исследуется характер изменения вязкости растворов от содержания отдельных компонентов в течение длительного времени. Концентрация растворов, как правило, не должна превышать 5%. При этом обычно наблюдается хорошая корреляция между величиной параметра β и свойствами растворов. Так, из исследованных 80 разных пар растворов полимеров при 20°C не расслоились растворы НК и СКБ, СКН-18 и СКН-40. При концентрациях до 2% не расслаиваются некоторые смеси НК и поливинилацетата, НК и метилметакрилата.

Различный характер взаимодействия полимеров с растворителем может повлиять на свойства раствора. Поэтому наличие или отсутствие расслоения в смеси растворов полимеров не может однозначно определять их поведение в блоке. Можно утверждать, что если смесь растворов расслаивается при хранении, то смесь этих полимеров без растворителя также будет двухфазной.

Способность к совмещению растворов полимеров имеет важное прикладное значение, так как позволяет предвидеть поведение клеев, лаков и покрытий.

2.2.4 Определение температуры стеклования смесей полимеров

У термодинамически совместимых полимеров, образующих при смешении в любых соотношениях однофазную систему, наблюдается одна температурная область стеклования. Положение области стеклования такой смеси пропорционально относительному объемному содержанию полимеров. Две области стеклования у смесей двух полимеров в широком диапазоне концентраций свидетельствует о их несовместимости.

Экспериментальное исследование совместимости полимеров путем измерения температуры стеклования смесей выявило также системы с ограниченной совместимостью, например СКН-26 и поливинилхлорид (ПВХ), СКН-18 и ПВХ. При ограниченной совместимости полимеров в зависимости от конкретных условий наблюдается две или три области стеклования. Две области стеклования соответствуют двум фазам, в каждой из которых преобладает один из двух смешиваемых полимеров. При малой степени взаимной растворимости температурные области стеклования смеси полимеров совпадают с температурой стеклования исходных компонентов до смешения. При частичной взаимной растворимости каждая из фаз в системе представляет раствор одного полимера в другом. Температуры областей стеклования в смеси полимеров в этом случае расположены ближе друг к другу, чем до смешения. Величина сдвига зависит от соотношения смешиваемых компонентов. При наличии двухфазного состояния в системе на границе фаз образуется переходный слой вследствие взаимной диффузии низкомолекулярных фракций и сегментов отдельных молекул. Переходный слой в смеси двух полимеров даёт третью область стеклования.

Температуру стеклования полимеров находят различными методами, характеризующими зависимость релаксационных свойств от температуры. Точность оценки зависит от способа смешения и от применяемого метода. С уменьшением величины кинетических сегментов, определяющих положение температуры стеклования, смесь полимеров, характеризуемая как термодинамически совместимая,

может оказаться термодинамически несовместимой.

2.2.5 Изучение изменения динамического модуля и гистерезисных потерь

Изучение изменения динамического модуля и гистерезисных потерь смесей натурального, бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков между собой и с полиэтиленом, полипропиленом, полиамидами и другими пластиками показало, что почти во всех рассматриваемых системах имеется две области стеклования. Исключение составляет смесь бутадиен-нитрильного каучука СКН-40 с поливинилхлоридом, которая обладает практически полной совместимостью при смешении их в виде растворов. Исследование влияния сажи, пластификаторов, различных вулканизирующих веществ и прочих ингредиентов, показало, что они, как правило, не влияют на принципиальный характер положения максимума на кривой гистерезисных потерь, но изменяют его форму и величину.

2.2.6 Метод радиотермолюминесценции

Наиболее чувствительным является метод радиотермолюминесценции. С применением этого метода исследованы самые разнообразные пары полимеров. Один максимум на кривой зависимости интенсивности высвечивания от температуры был обнаружен только в смесях бутадиеновых и изопреновых каучуков с близкими значениями δ (СКД-СКБМ, НК-СКБМ, СКБМ-СКБ, СКБМ-СКИ).

2.2.7 Оптические методы

Для характеристики однородности смесей полимеров неоднократно использовались различные оптические методы, в том числе контрастная микрофотография, электронная микроскопия, рентгенокопия, светорассеяние и другие методы. Эти методы наглядно показывают степень взаимного перемешивания компонентов и средний размер частиц в каждой фазе. Если размер частиц в фазе соизмерим

с длиной применяемой в эксперименте волны, то смесь получается прозрачной. Уменьшение длины волн в стандартном оптическом микроскопе, в ультрамикроскопе, в электронном микроскопе выявляет неоднородность систем вплоть до обнаружения высокоорганизованных образований, присущих индивидуальным исходным полимерам. Опыт показывает, что высокоорганизованные структуры в исходных полимерах, обнаруживаемых при электронной микроскопии, наблюдаются и после смешения. Поэтому оптические методы характеризуют относительную степень диспергирования полимеров и дают дополнительную информацию, подтверждающую их общую термодинамическую несовместимость. С помощью оптических методов можно определить, какой из двух смешиваемых полимеров является дисперсионной средой, а какой дисперсной фазой. Поэтому оптические методы особенно ценны при изучении свойств смесей полимеров, применяемых в промышленности.

2.2.8 Определение взаимной растворимости полимеров

Взаимную растворимость полимеров оценивают путем измерения оптической плотности пленок смесей полимеров. Из растворов полимеров отливают на стекле тонкие пленки. Оптическую плотность пленок измеряют на фотоэлектрическом нефелометре.

Исследование зависимости оптической плотности от соотношения полимеров показывает, что при небольших концентрациях второго полимера оптическая плотность не изменяется. Когда количество полимера превышает его растворимость, оптическая плотность увеличивается, что указывает на образование второй фазы. Длина волн проходящего света и тип растворителя не оказывают влияния на предельную растворимость полимера в полимере.

2.2.9 Изучение физических и механических свойств смесей полимеров

Неоднократно делались попытки судить о совместимости полимеров по отклонению от аддитивности вязкости системы, плотности, прочности и других физических и механических свойств. Однако различия в характере изменения указанных свойств, позволяя в той или иной степени судить о степени перемешивания компонентов и их взаимодействии, не могут непосредственно определить термодинамическую совместимость.

Вулканизирующая группа или способ приготовления смесей полимеров существенно меняют свойства. В то же время ряд свойств систем на основе различных полимеров, связанных со способностью к взаимному проникновению молекул смешиваемых компонентов действительно зависят от различий в их удельных энергиях когезии.

2.3 Технологическая совместимость

Выше было показано, что термодинамическая несовместимость полимеров является правилом, а термодинамическая совместимость - редким исключением. Известные случаи термодинамической совместимости полимеров относятся к смесям двух эластомеров с близкими значениями параметров растворимости. Если один из смешиваемых компонентов содержит кристаллиты, то термодинамическая совместимость не наблюдается даже при $\beta = 0$ (НК и гуттаперча). Это объясняется тем, что кристаллические образования в полимерах нуждаются в дополнительной затрате энергии на их разрушение. Выигрыш энтропии за счет смешения двух разнородных молекул не компенсирует затраты энергии на разрушение надмолекулярных структур и межмолекулярных связей в исходных компонентах. Два полимера, имеющие одинаковую химическую природу, но разный характер высокоорганизованных структур, также не будут термодинамически совместимыми.

Следовательно, устойчивость полимерных смесей и их способ-

ность к длительной эксплуатации определяется высокой вязкостью системы, а также взаимодействием полимеров на границе раздела фаз, в первую очередь за счет образования переходного слоя.

В условиях производства в смеси полимеров, в том числе в смеси каучуков с пластиками и смолами, вводятся вулканизирующие вещества, наполнители, пластификаторы и другие ингредиенты. Если физико-механические показатели такой композиции удовлетворяют комплексу требований предъявляемых данному изделию, и гарантируют его длительную эксплуатацию, то можно говорить, что исходная пара полимеров технологически совместима.

Для смесей полимеров, у которых фазовая неоднородность не увеличивается в процессе эксплуатации можно также пользоваться термином эксплуатационная совместимость.

Представления об образовании переходного слоя на границе раздела смесей полимеров вследствие взаимной сегментарной диффузии объясняют, почему на основе термодинамически несовместимых полимеров получается большое количество различных изделий с высокими эксплуатационными характеристиками.

Рассматривая смесь полимеров, особенно смесь каучуков со смолами и пластиками, как двухфазную систему, имеющую определенный переходный слой на границе раздела фаз, необходимо учитывать, что технологические параметры изготовления такой сложной системы влияют на физико-механические и эксплуатационные свойства (технологическую совместимость) смеси. Ингредиенты резиновой смеси (наполнители, пластификаторы, вулканизирующие агенты и т. д.) в двухфазной системе распределяются неравномерно в обеих фазах и переходном слое. Кроме того, при вулканизации, скорость процесса в каждой фазе и переходном слое может быть различна.

Таким образом, процессы смешения и вулканизации, приводящие к получению изделий, обладающих технологической совместимостью, могут больше влиять на свойства изделия, чем термодинамическая совместимость полимеров, вводящих в рецептуру. Однородность свойств готового изделия в большей степени будет зависеть от правильности проведения процесса, чем от термодинамиче-

ской совместимости или несовместимости полимеров.

2.3.1 Влияние процесса смешения на технологическую совместимость полимеров

Технологические приемы совмещения полимеров, в особенности при совмещении каучуков с пластиками, оказывают в ряде случаев доминирующее влияние на характер образующихся фаз и соответственно на механические и эксплуатационные свойства системы. Например, при равномерном распределении полистирола в виде глобул в каучуке пластичность и обрабатываемость смеси хорошие, при распределении с образованием фибриллярной структуры – плохие.

Различие в свойствах системы получено при смешении полимеров на вальцах или в смесителе, в общем растворителе, на стадии латекса и т. д. В зависимости от условий смешения при одинаковом их соотношении получают различные механические свойства. Физические свойства системы зависят от того, какой полимер составляет дисперсную фазу, а какой дисперсионную среду. Поверхностные свойства материала – адгезия и сопротивление действию растворителей определяются свойствами полимера, являющегося дисперсионной средой. Распределение полимеров по фазам во многом зависит от вязкости и условий их смешения.

Полимер с более высокими значениями удельной энергии когезии имеет тенденцию к переходу в дисперсионную фазу. Полимер, содержание которого в смеси превышает 70 %об., обычно образует непрерывную фазу. Скачкообразные изменения свойств материалов на основе двух полимеров в зависимости от состава часто связаны с инверсией фаз. Например, при совмещении каучука с термопластом, у которого модули эластичности и жесткость на 2-3 порядка выше, чем у каучука, и в случае когда каучук составляет дисперсную фазу, а пластик дисперсионную среду, возможно получить жесткость и модуль эластичности в 10-15 раз выше, чем если бы дисперсная фаза состояла из пластика, а дисперсионная среда из каучука. Различие в свойствах системы проявляется также при приготовлений смесей полимеров из их растворов в виде тонких пленок. На разделе-

ние фаз и величину микронеоднородности влияет вязкость раствора, поверхностное натяжение и параметр растворимости растворителя. Изменяя растворитель и осадитель и способы осаждения, возможно получить системы с различными свойствами за счет инверсии дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Механо-химические процессы, происходящие при смешении и температура также влияют на свойства смеси. Свойства смесей полистирола, полиэтилена и поливинилхлорида с каучуками различны, если пластики совмещены ниже температуры плавления или вводятся на стадии латекса. Высокие температуры при совмещении каучуков и пластиков, например СКН и ПВХ, в ряде случаев приводят к структурированию каучуков и препятствуют получению однофазной системы.

Чем больше различие в вязкости исходных полимеров, тем больше диаметр частиц, образующих дисперсную фазу. Уменьшение вязкости одного из полимеров при введении масла или увеличение ее при введении сажи приводит к более однородному перемешиванию.

Физико-механические свойства двухфазной системы зависят также от полидисперсности фазы, характера ее распределения. После совмещения, достигаемого механической обработкой термодинамически несовместимых полимеров, имеющих высокую вязкость, независимо от времени хранения не наблюдается разделения на микроскопические фазы. При этом различия в плотностях энергии когезии компонентов влияют на те свойства системы, которые зависят от диффузионных и других термодинамических характеристик. В первую очередь это относится к интенсивности взаимодиффузии молекул полимеров и их сегментов на границе раздела фаз.

В.Е. Гуль и др. при микроскопических исследованиях смесей полимеров обнаружили, что в зависимости от соотношения параметров растворимости компонентов во времени изменяется характер границы между микроскопическими частицами полимеров в двухфазной системе, образовавшейся при их смешении. При больших значениях параметра β , когда степень принудительного смешения выше равновесной, граница раздела фаз становится более четкой,

а при малых значениях β (полиэтилен и полибутадиен), наоборот, граница становится более размытой, сегментальная взаимодиффузия смешиваемых полимеров увеличивается. Вязкость сырых смесей полимеров снижается в сравнении с аддитивным значением вязкости, пропорционально разности между параметрами растворимости компонентов.

2.3.2 Влияние распределения наполнителей на технологическую совместимость полимеров

Наполнители в двухфазных системах распределяются неравномерно, причем в течение времени возможна миграция частиц наполнителя внутрь фазы. При концентрировании частиц наполнителя на границе раздела фаз создается промежуточный пограничный слой, в котором силы межмолекулярного взаимодействия имеют более высокий уровень. Повышение содержания сажи в переходном слое не создает однофазной системы, однако максимумы на кривой зависимости механических потерь от температуры сглаживаются за счет расширения области температурного перехода. Общее увеличение дозировки сажи в смеси размывает границу раздела фаз и снижает пики на кривых механических потерь.

В саженасыщенных смесях каучуков с пластиками пики на кривых механических потерь выражены еще менее резко. Сажа при введении в смесь бутадиен-стирольного сополимера с 40% стирола и полибутадиена преимущественно адсорбирует первый. В смеси полибутадиена и полиизопрена больший процент сажи оказывается в полибутадиене. В смесях каучуков с разной полярностью сажа в большей степени сорбирует полярный компонент.

Неравномерность распределения наполнителей в двухфазных системах можно определить, используя изменение плотности вулканизата. Как видно из данных рис. 2.1, введение наполнителей в смесь полимеров уменьшает плотность резины в сравнении с аддитивной.

2.3.3 Влияние вулканизации на технологическую совместимость полимеров

Для изготовления изделий с практически ценными свойствами смеси каучуков с пластиками и смолами обычно вулканизуют, то есть подвергают процессу структурирования. Учитывая, что большинство смесей являются термодинамически несовместимыми и на границе раздела фаз существует переходный слой, образованный за счет сегментальной диффузии, естественно возникает вопрос о характере вулканизации каждой фазы, переходного слоя и о процессах, возникающих на границе раздела фаз. Следует отметить, что теоретическая сторона процесса вулканизации термодинамически несовместимых систем в настоящее время изучена недостаточно.

Известно, что вследствие различной растворимости и скорости диффузии серы в полимерах распределение ее в многофазных системах неравномерно. Увеличение разности в плотностях энергии когезии компонентов приводит к возрастанию концентрации серы в одном из полимеров. Время хранения смесей влияет на распределение серы и, следовательно на физико-механические свойства вулканизатов.

При длительном хранении на поверхности образца, а также на межфазной границе образуются кристаллы серы, которые ухудшают прочностные показатели вулканизатов. Предварительное вальцевание смесей полимеров перед вулканизацией не устраняет полностью отмеченный недостаток. Введение в состав смеси третьего полимера, имеющего среднюю величину параметра δ и способствующего уменьшению размера частиц в дисперсной фазе благоприятно влияет на равномерность распределения компонентов вулканизирующей системы.

Образование переходного слоя, хорошая растворимость серы в полимерах и одинаковая скорость вулканизации способствуют совулканизации каучуков. Например, смесь СКД и СКМС-30РП до вулканизации имеет две температурные области стеклования, а после вулканизации - одну. Это указывает на полную совулканизацию этих каучуков. При большой разности в плотностях энергии когезии

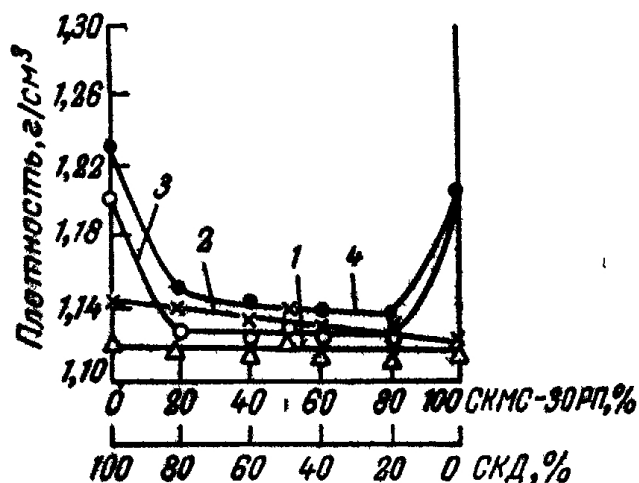


Рисунок 2.1 – Зависимость плотности вулканизатов от состава смеси: 1 – наполненные вулканизаты СКД + СКБ; 2 – наполненные вулканизаты СКД + СКМС-30РП; 3 – наполненные вулканизаты СКД + СКБ; 4 – наполненные вулканизаты СКД+СКМС-30РП

система остается двухфазной независимо от степени вулканизации.

В случае совулканизации, при наличии большого переходного слоя в системе образуется единая трехмерная структура с одной температурной областью стеклования. Зависимость физико-механических показателей от соотношения компонентов в этом случае аналогична зависимости в системе из термодинамически совместимых полимеров. Плотность энергии когезии совулканизаторов каучуков ниже ее аддитивных значений.

На свойства резин при совулканизации каучуков влияет тип и концентрация вулканизирующих веществ и ускорителей. Целесообразно выбирать вулканизирующую систему с одинаковой скоростью структурирования каждого каучука.

При смешении полимеров с различными вулканизирующими системами для получения резин с оптимальными свойствами необходимо применение веществ, обеспечивающих образование единой пространственной сетки. При введении в смеси каучуков вулканизирующих веществ, по разному взаимодействующих с каждым из компонентов, быстро вулканизирующийся эластомер может выполнять функции наполнителя.

Большинство смесей полимеров представляет микрогетерогенные системы. Система каучук-пластик практически всегда (кроме СКН - ПВХ) двухфазна. Образование термодинамически устойчивой смеси представляет очень редкое исключение среди многочисленных комбинаций различных полимеров.

В то же время многие смеси каучуков со смолами являются равновесными растворами. Наличие термодинамической совместимости благоприятствует химическому взаимодействию компонентов, а также образованию единой пространственной сетки при вулканизации.

Микрогетерогенность не является препятствием для получения композиций с высоким комплексом эксплуатационных свойств. Полимер, находящийся в дисперсной фазе, может выполнять функции наполнителя. Образование переходного слоя на границе двух полимерных фаз способствует повышению физико-механических свойств

системы.

В связи с отсутствием термодинамического равновесия свойства каждой конкретной полимерной композиции зависят от применяемых ингредиентов, условий смешения и переработки, а также других рецептурно-технологических факторов.

2.3.4 Методы оценки технологической совместимости полимерных композиций

Основными, наиболее частыми методами оценки технологической совместимости являются:

1. Статические механические испытания.
2. Динамические механические испытания.

К статическим испытаниям относят:

- определение прочностных свойств при растяжении;
- испытание резин на прочность при разрыве и раздире.

К динамическим испытаниям относят:

- определение твёрдости резин
- определение эластичности
- определение динамического модуля и модуля внутреннего трения при знакопеременном изгибе с вращением;
- определение усталостной выносливости резин при многократном растяжении

Наилучшие результаты дают динамические испытания, так как являются наиболее чувствительными к неоднородности структуры материала. Наиболее важными факторами, влияющим на динамические показатели являются размеры переходного слоя между фазами и наличие совулканизации полимеров.

Если размеры переходного слоя малы, то в нём наблюдаются большие относительные деформации вследствие концентрации напряжений. Эти деформации приводят к образованию трещин и разрушению образца. При увеличении размеров переходного слоя при тех же напряжениях уменьшаются относительные деформации так как концентрация напряжений наблюдается в меньших масштабах. Она распределяется по всему переходному слою.

При наличии совулканизации каучуков, деформации передаются не через переходной слой, а через сшивки между макромолекулами каучука и чем больше таких сшивок, тем выше однородность образца.

О высокой технологической совместимости говорят высокие твёрдость, эластичность, динамический модуль, выносливость резин при многократном растяжении при низком модуле внутреннего трения.

Статические испытания сравнительно менее чувствительны к неоднородности системы, но позволяют оценить технологическую совместимость смеси полимеров.

О технологической совместимости можно говорить при высоком условном напряжении при 300% удлинении и разрыве, относительном удлинении, сопротивлении раздиру и низком остаточном удлинении.

Механизм влияния размера переходного слоя и совулканизации на механо-деформационные свойства в принципе мало отличаются от описанного в случае статических испытаний.

2.4 Распределение каучуков друг в друге на уровне микрообъемов, образование структуры «сетка в сетке»

Взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) представляют собой уникальный тип полимерных смесей, получаемых при набухании шитого полимера (1) во втором мономере (2) в присутствии сшивающих агентов и активаторов и последующей полимеризации *in situ* (*in situ* [ˈInˈsɪtjuː] лат. на месте; в месте нахождения) мономера 2.

Термин «взаимопроникающая сетка» вполне удачен, так как можно представить себе, что в предельном случае высокой совместимости шитых полимеров 1 и 2 обе сетки являются непрерывными и проникающими одна через другую в пределах всего макроскопического образца. Если компоненты 1 и 2 представляют собой различные по химической природе полимеры, то, как и в случае других типов полимерных смесей, благодаря несовместимости компонентов происходит их разделение на отдельные фазы. Но даже и при этих условиях оба компонента остаются в достаточной степени перемешанными, а размеры фазовых доменов составляют несколько сотен ангстрем. Если при температуре эксплуатации один из полимеров является эластомером, а другой пластиком, то их комбинация благодаря синергизму действия обладает свойствами либо усиленного эластомера, либо ударопрочного пластика - в зависимости от того, какая фаза преобладает.

Глава 3

Методы оптимизации технологических процессов и исследований

При подготовке главы использовались источники [10–12].

3.1 Случайная величина и её свойства

3.1.1 Понятие о случайной величине

Случайная величина – это величина, принимающая в зависимости от случайного исхода испытания те или иные значения с определенными вероятностями. Так, число очков, выпадающее на верхней грани игральной кости, представляет собой случайную величину, принимающую значения 1, 2, 3, 4, 5, 6 с вероятностью $1/6$ каждое. Если случайная величина принимает конечную или бесконечную последовательность различных значений, то ее распределение вероятностей (закон распределения) задается указанием этих значений и соответствующих им вероятностей.

В общем понятии под случайной величиной понимают величину, принимающую в результате испытания значение, которое принци-

пиально нельзя предсказать исходя из условий опыта. Случайная величина обладает целым набором допустимых значений, но в результате каждого отдельного опыта принимает лишь какое-то одно из них. В отличие от неслучайных величин, изменяющих свое значение лишь при изменении условий испытания, случайная величина может принимать различные значения даже при неизменном комплексе основных факторов. Изменение случайной величины от опыта к опыту связано с неучитываемыми факторами (случайными факторами).

Чтобы охарактеризовать случайную величину, нужно, прежде всего, задать набор ее допустимых значений. Различают дискретные и непрерывные случайные величины. Возможные значения дискретных случайных величин можно заранее перечислить. Значения непрерывной случайной величины не могут быть заранее перечислены, они непрерывно заполняют некоторый промежуток. Набор допустимых значений сам по себе недостаточно полно характеризует случайную величину. Чтобы полностью охарактеризовать случайную величину, необходимо не только указать, какие значения она может принимать, но и как часто.

Пусть дискретная случайная величина X может принимать в результате опыта значения x_1, x_2, \dots, x_n (Например 1, 2, 3, 4, 5, 6 в случае с игральной костью). Отношение числа опытов m , в результате которых случайная величина X приняла значение x_i , к общему числу произведенных опытов n называется частотой появления, события $X = x_i$. Частота m/n сама является случайной величиной и меняется в зависимости от количества произведенных опытов. Но при большом числе опытов она имеет тенденцию стабилизироваться около некоторого значения p_i , ($1/6$ в случае с игральной костью) называемого вероятностью события $X = x_i$ (статистическое определение):

$$p_i = P(X = x_i) \approx m/n. \quad (3.1)$$

3.1.2 Математическое ожидание и дисперсия случайной величины

Вместо полного определения случайной величины в виде законов распределения вероятностей в прикладных задачах ее часто определяют при помощи числовых характеристик - чисел (вещественных), выражающих характерные особенности случайной величины, называемых моментами случайной величины. Для дискретной случайной величины начальный момент k -го порядка определяется формулой

$$m_k = \sum_{i=1}^n x_i^k \cdot p_i, k = 1, 2, \dots, n. \quad (3.2)$$

для непрерывной случайной величины

$$m_k = \int_{-\infty}^{\infty} x^k \cdot f(x) dx. \quad (3.3)$$

Начальный момент первого порядка ($k = 1$) называется математическим ожиданием (средним значением) случайной величины. Математическое ожидание принято обозначать различным образом:

$$M[X], m_x, m.$$

Для дискретных случайных величин

$$m_x = M[X] = \sum_{i=1}^n x_i \cdot p_i. \quad (3.4)$$

Для непрерывных случайных величин математическое ожидание выражается интегралом:

$$m_x = M[X] = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot f(x) dx. \quad (3.5)$$

Чаще, чем начальные моменты, применяются центральные моменты. Центральный момент k -го порядка для дискретной случайной величины определяется формулой:

$$\mu_k = \sum_{i=1}^n (x_i - m_x)^k \cdot p_i, \quad (3.6)$$

для непрерывной случайной величины

$$\mu_k = \int_{-\infty}^{\infty} (x - m_x)^k \cdot f(x) dx. \quad (3.7)$$

Первый центральный момент всегда равен 0, $\mu_1 = 0$. Вторым центральным моментом называется дисперсией. Она представляет собой меру рассеивания (отклонения от среднего). Дисперсией случайной величины называется математическое ожидание квадрата отклонения случайной величины от ее математического ожидания, то есть

$$D[X] = M [(X - m_x)^2]. \quad (3.8)$$

Выборочные параметры являются случайными величинами, их отклонения от генеральных (погрешности) также будут случайными. Оценка этих отклонений носит вероятностный характер – можно лишь указать вероятность той или иной погрешности. Для этого в математической статистике пользуются доверительными интервалами и доверительными вероятностями.

Пусть для генерального параметра a (например, конверсия какого-либо процесса) получена из опыта несмещенная оценка a^* (среднее арифметическое). Нужно оценить возможную при этом ошибку. Назначим достаточно большую вероятность p , такую, что событие с вероятностью p можно считать практически достоверным (Например, задаваясь вероятностью $p = 0,95$ получим, что из 100 результатов наших измерений 95 войдут в наш интервал), и найдем такое значение $\varepsilon = f(\beta) = \varepsilon_\beta$, для которого

$$p(|a^* - a| \leq \varepsilon_\beta) = \beta. \quad (3.9)$$

При этом диапазон практически, возможных значений ошибки, возникающей при замене a на a^* , будет $\pm \varepsilon_\beta$, большие по абсолютной величине ошибки будут появляться только с малой вероятностью

$$a = 1 - P, \quad (3.10)$$

называемой уровнем значимости. Уровень значимости часто выражают в процентах.

Вероятность P называется доверительной вероятностью, она характеризует надежность полученной оценки. Интервал $I_\beta = a^* \pm \varepsilon_\beta$ называется доверительным интервалом. Границы интервала $a' = a^* - \varepsilon_\beta$ и $a'' = a^* + \varepsilon_\beta$ называются доверительными границами. Доверительный интервал при данной доверительной вероятности определяет точность оценки. Величина доверительного интервала зависит от доверительной вероятности, с которой гарантируется нахождение параметра a внутри доверительного интервала: чем больше величина P , тем больше и величина ε_β (то есть чем с большей надежностью хотим гарантировать полученный результат, тем в большем интервале значений, он может находиться).

Например, пусть есть результаты эксперимента $X(x_1, x_2, \dots, x_n)$ и эти результаты имеют нормальное распределение. Тогда среднее арифметическое рассчитывается:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}. \quad (3.11)$$

Оценка дисперсии случайной величины имеет вид:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}. \quad (3.12)$$

Левая граница рассчитывается по формуле:

$$x_{\text{лев}} = \bar{x} - \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}. \quad (3.13)$$

Правая граница рассчитывается по формуле:

$$x_{\text{прав}} = \bar{x} + \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}. \quad (3.14)$$

где t - табличное значение критерия Стьюдента.

Например для числа измерений $n = 7$, так называемое число степеней свободы равно $f = 7 - 1 = 6$ и при вероятности $P = 0,95$ критерий Стьюдента равен $t = 2,45$ (единица в данном случае вычитается, так как определяется среднее арифметическое и понижается степень свободы).

3.2 Математическая модель технологического процесса. Планирование эксперимента. Применение математических моделей

На технологический процесс оказывает большое влияние число самых разнообразных факторов. Среди этих факторов есть сильно влияющие на процесс и факторы, степень влияния которых не очень высока. Для того чтобы контролировать и управлять процессом, мы должны знать сильно влияющие факторы и целенаправленно управлять ими для достижения наилучших результатов. Очень часто бывает, что в результате изменения аппаратного оформления технологии, химизма процессов, перехода на новое сырье появляются сильно влияющие факторы, ранее не принимаемые во внимание. Если же эти факторы являются неизвестными, а значит и неуправляемыми, то это в лучшем случае грозит неустойчивостью работы технологического процесса. Для управления процессом необходимо получить её модель. Уже на стадии определения степени влияния факторов можно в некоторых случаях получать простые модели позволяющие оптимизировать процесс и создать систему автоматического управления им.

3.2.1 Полный факторный эксперимент

Наиболее простым методом получения полной квадратной модели является проведение экспериментов по полному (ПФЭ) или дробному (ДФЭ) факторному эксперименту. Значения исследуемых факторов при экспериментах по ПФЭ или ДФЭ рассчитываются на основании матриц планирования. Число экспериментов в ПФЭ равно $N = 2^k$, где k - число факторов.

Процедура выделения области изучаемых факторов, в которой будет осуществляться построение модели состоит в следующем. Сначала определяют центр исследуемой области факторного пространства, который обозначают следующими значениями факторов x_{10} и x_{20} (читается x_{10} - «икс первое нулевое»). Затем задаются интервалом (амплитудой) изменения факторов Δx_1 - амплитуда изменения фактора x_1 , Δx_2 - амплитуда изменения фактора x_2 . Графически это можно представить на рисунке 3.1. Введём дополнительные обо-

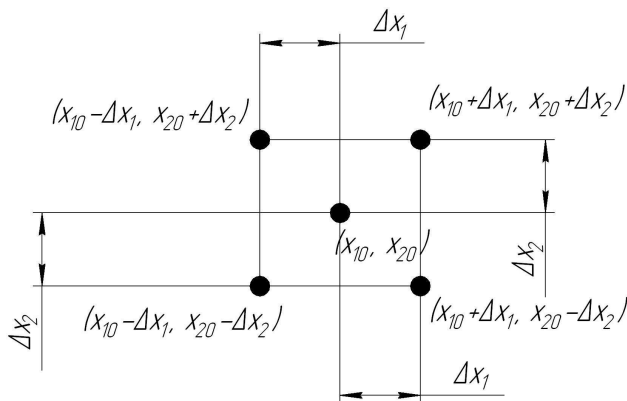


Рисунок 3.1 – Координаты точек в факторном пространстве $y-x_1, x_2$

значения:

- +1 : $x = x_0 + \Delta x$ наибольшее значение фактора;
- 1 : $x = x_0 - \Delta x$ наименьшее значение фактора.

Матрица планирования в ПФЭ может быть получена несколько-

ми способами, самый простой из которых основан на правиле чередования знаков. Так, значения столбца первого фактора в условных единицах $(-1,+1)$ через раз меняют свой знак; значения столбца второго фактора меняют свой знак через два раза; значения столбца третьего фактора через 4 раза и т.д.

В матрицах ПФЭ векторное произведение любых двух столбцов равно нулю, что на практике позволяет получить модель с независимо определенными коэффициентами при факторах. Другими словами мы по ПФЭ получаем оценки «чистого» влияния каждого исследуемого фактора на тот или иной интересующий нас показатель процесса.

Уравнение регрессии, которое можно рассчитать по результатам экспериментов ПФЭ включает в себя свободный коэффициент b_0 , линейные коэффициенты b_i при факторах и коэффициенты при различных комбинациях произведений факторов (b_{ij}). Например для трёх факторов:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3. \quad (3.15)$$

Достаточно долгий опыт многих авторов по получению уравнений регрессии по планам ПФЭ показывает, что в большинстве случаев абсолютная величина коэффициентов при парных и тем более тройных произведениях факторов значительно ниже, чем при линейных факторах. Это говорит о том, что в химической технологии взаимообусловленное влияние двух факторов и тем более трех, на протекание технологического процесса, как правило, незначительно. Следовательно, для не очень точной оценки влияния факторов на процесс достаточно иметь только линейную модель, а абсолютная величина линейных коэффициентов при факторах и будет той мерой их влияния, которую мы ищем. Такой вывод очень важен, поскольку для получения уравнения линейной регрессии требуется провести значительно меньше опытов, чем в ПФЭ. Действительно, число опытов по плану ПФЭ $N = 2^k$ очень быстро нарастает с чис-

лом исследуемых факторов k . Так, для $k = 15$ число опытов будет равно $N = 2^{15} = 32768$. Конечно, на практике никто не будет проводить такое число опытов. А ситуация, когда на процесс влияет около 15 факторов, вполне обычная.

3.2.2 Дробный факторный эксперимент

Число опытов в дробном факторном эксперименте равно

$$N = 2^{n-p}, \quad (3.16)$$

где p - число факторов, значения которых будет определяться значениями оставшихся $n - p$ факторами.

Например, в ДФЭ $^{3-1}$, число опытов $N = 2^{3-1} = 4$

Фактор x_3 будем определять в зависимости от x_1 и x_2 , тогда x_3 - определяем из генерирующего контраста $x_3 = x_1 \cdot x_2$

Матрица планирования будет иметь вид представленный в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Матрица планирования эксперимента

	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	y^{\exists}	y^P
1	+1	+1	+1	$x_{01} + \Delta x_1$	$x_{02} + \Delta x_2$	$x_{03} + \Delta x_3$	y_1^{\exists}	y_1^P
2	-1	+1	-1	$x_{01} - \Delta x_1$	$x_{02} + \Delta x_2$	$x_{03} - \Delta x_3$	y_2^{\exists}	y_2^P
3	+1	-1	-1	$x_{01} + \Delta x_1$	$x_{02} - \Delta x_2$	$x_{03} - \Delta x_3$	y_3^{\exists}	y_3^P
4	-1	-1	+1	$x_{01} - \Delta x_1$	$x_{02} - \Delta x_2$	$x_{03} + \Delta x_3$	y_4^{\exists}	y_4^P

Пусть y – интересующий нас показатель, по которому необходимо составить математическую модель.

Тогда

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3. \quad (3.17)$$

Коэффициенты a_k определяем по формулам

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^N y_i^{\exists}}{N}. \quad (3.18)$$

Для a_k

$$a_k = \frac{\sum_{i=1}^N y_i^3 \cdot x_{ki}}{N}. \quad (3.19)$$

То есть

$$a_1 = \frac{y_1^3 - y_2^3 + y_3^3 - y_4^3}{N}. \quad (3.20)$$

Коэффициент a_i показывает влияние фактора на функцию y . Он может быть на уровне колебания значения выхода продукта за счет неустойчивости процесса («шума»). Для точного ответа на это предположение необходимо провести статистическую оценку величин коэффициентов уравнения регрессии на значимость их отличия от нуля. С этой целью какой-нибудь опыт матрицы нужно несколько раз повторить. Затем надо произвести расчет дисперсии воспроизводимости:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (\bar{y} - y_j)^2}{m - 1}. \quad (3.21)$$

где m - число повторений; y - значение показателя в j - повторном опыте; \bar{y} - среднеарифметическое значение показателя серии повторных опытов.

Следующим шагом является поиск значения критерия Стьюдента по заданной нами вероятности и числа $m - 1$. Далее производится сравнение абсолютных значений коэффициентов с величиной произведения $\frac{t \cdot S}{\sqrt{N}}$. Если абсолютная величина коэффициента больше $\frac{t \cdot S}{\sqrt{N}}$, то он считается значимым, и наоборот.

После исключения незначимых коэффициентов уравнения его надо проверить на его соответствие с экспериментальными данными (проверка на адекватность модели). Проверка ведется сравнением двух дисперсий – дисперсии адекватности $S_{ад}^2$ и дисперсии воспроизводимости S_y^2 .

Дисперсия адекватности рассчитывается по формуле

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i^{\text{п}} - y_i^{\text{э}})^2}{N - l}. \quad (3.22)$$

где l - число значимых коэффициентов уравнения регрессии.

Сравнение оценок двух дисперсий ведется с помощью критерия Фишера:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_y^2}. \quad (3.23)$$

Если $F_{\text{расч}}$ окажется меньше $F_{\text{табл}}$, то уравнение регрессии адекватно описывает зависимость показателя.

После значимого выделения линейных эффектов влияния факторов на процесс наступает следующий этап экспериментов – непосредственный поиск оптимальных значений факторов, при которых показатели исследуемых свойств должны быть наилучшими.

Поиск оптимальных значений факторов в методе градиента осуществляется движением в факторном пространстве по градиенту в сторону улучшения показателя процесса.

Градиент – есть вектор, который указывает в факторном пространстве направление наибольшей скорости изменения функции. Для функции

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots) \quad (3.24)$$

$$\vec{\text{grad}} y = \frac{\partial y}{\partial x_1} \vec{i} + \frac{\partial y}{\partial x_2} \vec{j} + \frac{\partial y}{\partial x_3} \vec{k} + \dots, \quad (3.25)$$

где $\frac{\partial y}{\partial x_1}$ - частная производная от функции y по x_1 , $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ - единичные векторы.

В случае, когда зависимость y от x , носит линейный характер, составляющими градиента являются линейные коэффициенты уравнения регрессии:

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3. \quad (3.26)$$

Следовательно, если знать линейные эффекты факторов, то можно определить градиент показателя процесса. Его можно достаточно точно определить исходя из следующих соображений:

1. Область факторного пространства, для которого мы получаем линейное уравнение, является небольшой по величине из-за задаваемых нами узких интервалов варьирования каждого из факторов;
2. Так как область факторного пространства невелика, то даже нелинейные контурные кривые близки к прямым внутри этой области.

Проведем перпендикуляр в наилучшей по выходу точке к ближайшей контурной линии и мы получим градиент (рис. 3.2). Составляющие этого градиента - линейные коэффициенты уравнения регрессии.

Шаг движения по градиенту в направлении наилучшего значения показателя нужно выбирать не слишком большим, так как можно одним «крупным» шагом перешагнуть вершину «горы» и оказаться даже на более низком уровне (склоне) по сравнению с тем, из которого был сделан шаг. Если шаг «мелкий», то изменение показателя будет сопоставимо по величине с точностью измерений («шумом»).

«Шагать» по градиенту нужно до тех пор, пока величина показателя технологического процесса будет улучшаться с каждым новым шагом. Как только встретится ситуация ухудшения показателя, нужно возвратиться назад в точку с наилучшим достигнутым показателем.

Вначале выберем фактор, по которому будем определять шаг движения по градиенту. Как правило, это или наиболее сильно влияющий фактор, или фактор, которым наиболее легко управлять. Шаг по данному фактору задаёт сам исследователь. Предположим, что таким фактором был x_1 . Задаём шаг движения по градиенту δx_1 . Для расчёта величин шагов по другим факторам воспользуем-

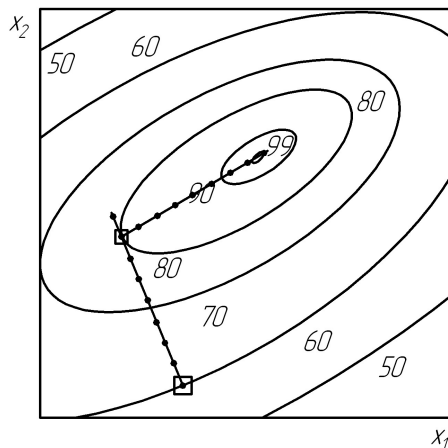


Рисунок 3.2 – Поиск оптимального показателя методом градиента в факторном пространстве $y - x_1, x_2$

ся формулами:

$$\delta x_i = \frac{a_i \cdot \Delta x_i \cdot \delta x_1}{\Delta x_1 \cdot |A|}, \quad (3.27)$$

где A - коэффициент при факторе, по которому определяют шаг по градиенту (если этот фактор x_1 , то $A = a_1$).

При движении по градиенту составляют таблицу движения по градиенту, так как это представлено в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Движение по градиенту

Шаг	x_1	x_2	x_3	σ_p , МПа
0	x_{01}	x_{02}	x_{03}	6,0
1	$x_{01} + \delta x_1$	$x_{02} + \delta x_2$	$x_{03} + \delta x_3$	7,8
2	$x_{01} + 2 \cdot \delta x_1$	$x_{02} + 2 \cdot \delta x_2$	$x_{03} + 2 \cdot \delta x_3$	9,3
3	$x_{01} + 3 \cdot \delta x_1$	$x_{02} + 3 \cdot \delta x_2$	$x_{03} + 3 \cdot \delta x_3$	10,1
4	$x_{01} + 4 \cdot \delta x_1$	$x_{02} + 4 \cdot \delta x_2$	$x_{03} + 4 \cdot \delta x_3$	9,1

При рассмотрении таблицы 3.2 можно заметить, что максимальное значение показателя условной прочности при разрыве равно 10,1 МПа и достигнуто на третьем шаге по градиенту. В случае четвертого шага наблюдается снижение показателя. Следовательно, оптимальными значениями, являются значения факторов, полученных на третьем шаге, и эти показатели являются оптимальными. Можно попытаться улучшить достигнутое значение 10,1 МПа. Для этого условия опыта в третьем шаге по градиенту нужно взять за центр новой области факторов, найти новое направление градиента по результатам ДФЭ для этой области и осуществить движение по новому градиенту в сторону увеличения условной прочности при разрыве.

3.2.3 Последовательный симплекс-метод (ПСМ)

В основе метода ПСМ лежит фигура - симплекс.

Симплекс – многомерная фигура, число вершин в которой составляет на 1 больше чем число факторов. Если 2 переменных фактора, то симплекс - треугольник; если 3 переменные - 4 вершины у симплекса - тетраэдр, и т.д.

Симплексы бывают равносторонними и неравносторонними. Симплекс не должен быть очень маленьким, но и не очень большим. Координаты равностороннего симплекса в условных единицах для n переменных представлены в таблице 3.3.

Координаты вершин симплекса в условных единицах рассчитываются по формулам:

$$r_k = \frac{1}{\sqrt{2k(k+1)}}, R_k = \sqrt{\frac{k}{2(k+1)}}; \quad (3.28)$$

где k - номер фактора.

Для определения абсолютных значений факторов в исходном симплексе пользуются соотношением:

$$x_i^{\text{отн}} = \frac{x_i^{\text{abc}} - x_i^{\text{abc0}}}{\Delta x_i}, \quad (3.29)$$

Таблица 3.3 – Координаты вершин симплекса

	x_1	x_2	x_3	\dots	x_{k-1}	x_n
1	$-r_1$	$-r_2$	$-r_3$	\dots	$-r_{k-1}$	$-r_k$
2	R_1	$-r_2$	$-r_3$	\dots	$-r_{k-1}$	$-r_k$
3	0	R_2	$-r_3$	\dots	$-r_{k-1}$	$-r_k$
4	0	0	R_3	\dots	$-r_{k-1}$	$-r_k$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\ddots	R_{k-1}	$-r_k$
$k+1$	0	0	0	\dots	0	R_k

где Δx_i - изменение фактора; x_i^{abc} - абсолютное значение фактора; $x_i^{\text{abc}0}$ - начальное абсолютное значение фактора.

Проводим эксперименты в координатах вершин симплекса и находим точку с наихудшим результатом по оптимизируемому показателю (например, относительное удлинение при разрыве ε_p).

Производим расчёт координат точки факторного пространства, являющейся зеркальным отражением наихудшей точки относительно противоположащего ребра (границы) симплекса:

$$x_{i,k+1} = \frac{2}{k} \sum_{u=0}^k x_{iu} - \frac{k+2}{k} x_{io}, k = 1, 2, \dots \quad (3.30)$$

где $x_{i,k+1}$ - значение координаты i для точки симплекса $k+1$; x_{io} - значение координаты i отбрасываемой вершины; x_{iu} - значение координаты i исходной вершины. Пример отбрасывания плохой точки симплекса представлен в таблице 3.4. Координаты симплекса x_1 - содержание серы в резиновой смеси, мас.ч; x_2 - время вулканизации, мин; x_3 - температура вулканизации, °С.

Отбрасываем точку 4 по формуле 3.30 и получаем координаты новой точки 5. Дозировка серы:

$$x_{15} = \frac{2}{3}(1,508 + 1,494 + 1,458 + 1,544) - \frac{3+2}{3}1,544 = 1,430 \text{ г}$$

Таблица 3.4 – Пример симплекса

	x_1 , г	x_2 , мин	x_3 , °С	ε_p , %	Примечания
1	1,508	44	134	390	
2	1,494	44	134	410	
3	1,458	43	134	398	
4	1,544	45	135	374	Плохая точка

Время вулканизации:

$$x_{25} = \frac{2}{3}(44 + 44 + 43 + 45) - \frac{3+2}{3}45 = 43 \text{ мин.}$$

Температура вулканизации:

$$x_{35} = \frac{2}{3}(134 + 134 + 134 + 135) - \frac{3+2}{3}135 = 133 \text{ °С}$$

В итоге получаем новую точку 5 с координатами: $x_1 = 1,430$ г; $x_2 = 43$ мин.; $x_3 = 133^\circ\text{С}$ мин. В новый симплекс входят точки 1,2,3,5. Пример поиска максимальной конверсии в зависимости от температуры и даления показателя представлен на рисунке 3.3.

Отбрасывание вершин симплекса необходимо производить до тех пор, пока не произойдёт зацикливание симплекса, показанное на рисунке 3.4. В этом случае либо принимают за оптимум наилучшую точку, либо укорачивают ребро (амплитуду изменения фактора x_i) симплекса. Во втором случае оптимум ищут до тех пор, пока не наступит второе зацикливание симплекса, что в принципе даёт вполне приемлемые результаты. ПСМ обладает рядом преимуществ по сравнению с методом градиента, а именно:

- простота ПСМ;
- движение к оптимуму практически осуществляется при очередном эксперименте, на любом этапе экспериментирования в поиск оптимальных значений факторов можно ввести новый

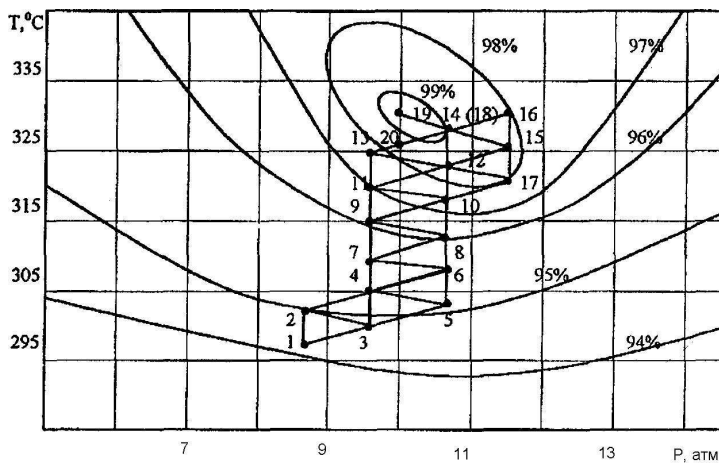


Рисунок 3.3 – Схема движения в последовательном симплекс-методе

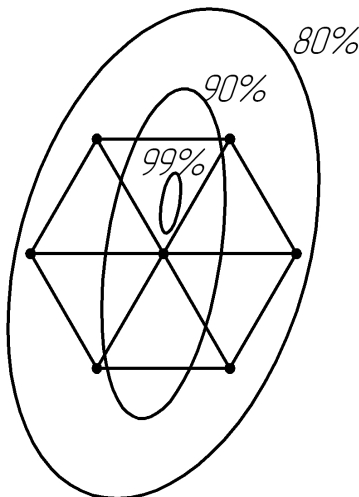


Рисунок 3.4 – Зацикливание симплекса

фактор путем дополнительного включения в текущий симплекс-план всего лишь одного опыта.

У метода ПСМ имеются и некоторые недостатки:

- движение по правилам ПСМ не позволяет получить модель процесса;
- все факторы должны иметь, количественную оценку;
- обычный метод ПСМ не дает возможности изменения интервалов варьирования по факторам в ходе поиска оптимума.

3.2.4 Методы выделения наиболее важных факторов среди большого числа влияющих на процесс

Планы Плакетта-Бермана

Планы ДФЭ, хотя и значительно более экономны, чем ПФЭ в смысле количества проводимых опытов, все же малопригодны, когда число оцениваемых факторов начинает исчисляться десятками. Плакетт и Берман предложили очень эффективный метод выбора существенных факторов из большого числа взятых технологом на «подозрение». Единственным моментом, который ограничивает применение разработанных Плакеттом-Берманом планов является условие, что число экспериментов в этих планах должно быть кратно четырем, а число исследуемых факторов на единицу меньше. Таким образом, число строк в планах Плакетта-Бермана равно $N = 4n$, а число столбцов $4n - 1$. Первые строки этих планов для разных N приведены ниже.

$N = 8$ + + + - + --

12 + + - + + + - - - +-

16 + + + + - + - + + - - + - - -

20 + + - - + + + + - + - + - - - - + +-

24 + + + + + - + - + + - - + + - - + - + - - - -

И так далее.

Последующие строки планов вплоть до предпоследней получаются путем сдвига всех элементов предыдущей строки на одну позицию вправо (или влево), и перестановки последнего (первого) элемента на первую (последнюю) позицию. Последняя строка плана состоит только из одних минусов. Минус и плюс соответственно обозначают нижний и верхний уровень изменения каждого фактора, которые определяет сам исследователь.

Интересно, что при $N = 4n = 2^n$ планы Плакетта-Бермана совпадают с насыщенными ДФЭ, то есть такими, для которых соблюдается равенство $N = 2^{2k-p} + 1$. В насыщенных планах число опытов в матрице совпадает с числом коэффициентов уравнения регрессии $N = L$. Уравнение регрессии имеет линейный вид. Так как столбцы в планах Плакетта-Бермана ортогональны друг к другу, то рассчитываемые линейные эффекты определяются независимо друг от друга.

Оценку значимости коэффициентов проводят или традиционным способом, или же используя введение в планы Плакетта-Бермана фиктивных факторов.

3.2.5 Методы получения квадратичных моделей. Планы РКЦП и ОЦКП

Квадратичные модели (модели второго порядка) получаются различными методами в зависимости от целей, которые преследуются при их получении.

Если необходимо иметь уравнение регрессии, которое описывает влияние каждого фактора на показатель процесса в «чистом» виде, то есть независимо от того какие значения имеют другие факторы, то необходимо воспользоваться методом ортогонального центрального композиционного планирования (ОЦКП). Матрица плана ОЦКП представляет собой композицию (сумму) планов трех групп экспериментов. Самая многочисленная группа экспериментов представляет собой ядро ОЦКП и является планом ПФЭ или ДФЭ. Как мы уже знаем, факторы в этих планах варьируются на двух уровнях: $+1$ и -1 . Число опытов в ядре равно 2^{n-p} или 2^n . Вторую, менее

многочисленную, группу представляют так называемые «звездные» точки плана ОЦКП. Каждый фактор имеет две «звездные» точки $\pm\alpha$, причем абсолютная величина α больше единицы. Таким образом число «звездных» точек ОЦКП равно $2n$. Третья группа состоит из одного эксперимента, проводимого в центре ОЦКП, когда все факторы имеют уровень 0 в относительных единицах планирования.

С целью получения оценки дисперсии воспроизводимости один из опытов, чаще всего в центре плана, повторяют несколько раз.

Величина «звездной» точки α может быть в свою очередь рассчитана по уравнению:

$$\alpha = \sqrt{2^{\frac{n-p}{2}-1} \left(\sqrt{N} - 2^{\frac{n-p}{2}} \right)} \quad (3.31)$$

Оценка значимости рассчитанных коэффициентов модели проводится также, как было описано ранее. Коэффициент считается значимо отличным от нуля, если соблюдается неравенство:

$$\begin{aligned} |b_0| &\geq t \cdot S_{b_0}; & S_{b_0}^2 &= S_y^2 \cdot c_0 + n \cdot \beta^2 \cdot c_2; \\ |b_j| &\geq t \cdot S_{b_j}; & S_{b_j}^2 &= S_y^2 \cdot c_1; \\ |b_{jj}| &\geq t \cdot S_{b_{jj}}; & S_{b_{jj}}^2 &= S_y^2 \cdot c_2; \\ |b_{jk}| &\geq t \cdot S_{b_{jk}}; & S_{b_{jk}}^2 &= S_y^2 \cdot c_3; \end{aligned}$$

где t – табличный критерий Стьюдента, S_y^2 – дисперсия воспроизводимости, $c_0 - c_3$ – табличные коэффициенты, $\beta = \frac{2^{n-p} + \alpha^2}{N}$.

Проверка адекватности рассчитанной модели также проводится по обычной схеме: вначале подсчитываются по полученной модели расчетные значения $y_{\text{расч}}$ для всех опытов; затем подсчитывается сумма квадратов разницы между $y_{\text{расч}}$ и $y_{\text{экс}}$; на заключительном этапе рассчитывается критерий Фишера, который сравнивается с табличным значением. Если $F_{\text{расч}}$ окажется меньше, чем $F_{\text{таб}}$, то модель считается адекватной.

Матрица ОЦКП позволяет получить независимые оценки влияния каждого фактора на процесс, однако точность предсказания получаемой модели может быть различной в зависимости от направления в факторном пространстве. Математики разработали так называемые ротатабельные центральные композиционные планы (РЦКП), которые позволяют получать квадратичные модели, точность предсказания которых не зависит от направления движения в факторном пространстве (свойство ротатабельности). К сожалению, оценки влияния каждого фактора при этом оказываются смешанными (теряется свойство ортогональности).

Как и в случае с ОЦКП, планы РЦКП представляют собой композицию трех групп точек в факторном пространстве. Первая группа точек (ядро) так же, как и для ОЦКП, обрадует ПФЭ или ДФЭ. Вторая группа точек («звездные» точки) числом $2n$ имеют плечо $\pm a$, однако величина плеча другая, чем в ОЦКП, и подсчитывается по формуле: $a = 2^{\frac{n-p}{4}}$. Третья группа точек тоже находится в центре изучаемого факторного пространства, но для достижения свойства ротатабельности число таких точек больше единицы (n_0). Таким образом, общее число экспериментов (точек) в плане РЦКП составляет:

$$N = 2^n(2^{n-p}) + 2n + n_0 \quad (3.32)$$

Повтор в центре плана эксперимента n_0 число раз позволяет одновременно по этим же данным рассчитать оценку дисперсии воспроизводимости. Для проверки значимости рассчитанных коэффициентов модели необходимо определить оценки дисперсий каждого типа коэффициентов.

3.2.6 Метод эволюционного планирования

Метод эволюционного планирования (ЭВОП) специально разработан для промышленности. Дело в том, что в химической технологии в процессе промышленных экспериментов сразу сильно изменять факторы нельзя, так как это может привести к аварийным ситуациям или, в лучшем случае, к браку. Поэтому шаг изменения

значения каждого фактора должен быть небольшим от уже известного уровня. Это, в свою очередь, приведет к небольшому изменению измеряемого показателя технологического процесса, сопоставимому по величине со среднеквадратичным колебанием этого показателя из-за неустойчивости процесса (производственный «шум»). Таким образом, встает дополнительная задача значимого выделения изменения показателя, за счет малого изменения факторов, на фоне производственного шума. Метод ЭВОП сочетает поиск оптимальных значений факторов с выделением значимого изменения показателя процесса.

Глава 4

Изучение процессов экструзии резиновых смесей

При подготовке главы использовались источники [13–21].

4.1 Неньютоновские жидкости и их виды

Низкомолекулярные жидкости – вода, масла, спирты, эфиры и др. – это ньютоновские жидкости. Увеличение давления в экструзионном реометре вдвое приводит к двукратному повышению расхода, поэтому «кривые течения» этих материалов представляют собой прямые линии, представленные на рисунке 4.1.

Однако опыт показывает, что эта простейшая закономерность оказывается несправедливой для более высокомолекулярных материалов, например консистентных смазок и косметических кремов. Смазки, вообще, не текут при малых нагрузках, т. е. они не выдавливаются из экструзионного реометра, пока не будет приложено достаточно большое давление.

Минимальное напряжение сдвига, которое необходимо приложить для того, чтобы происходило течение таких систем, называется пределом текучести. При напряжениях выше предела текучести скорость сдвига становится пропорциональной разности меж-



Рисунок 4.1 – Различные типы кривых течения: 1 - ньютоновская жидкость; 2 - идеальное пластичное тело; 3 - псевдопластичная жидкость; 4 - дилатантная система; 5 - реальное пластичное тело.

ду приложенным напряжением и пределом текучести. Описанные системы называют в честь их первооткрывателя вязкопластичными телами Бингама. Существование предела текучести обусловлено прочностью связей в гелеподобной структуре смазки: течение может осуществляться только после разрушения этих связей.

Рассмотрим, каковы свойства растворов полимеров в низкомолекулярном растворителе. Если раствор достаточно разбавленный, то он ведет себя как ньютоновская жидкость. В концентрированном растворе может образоваться структура, и в этом случае раствор будет представлять собой тело Бингама. Существует и промежуточная область, в которой предела текучести не наблюдается и течение может осуществляться в тонких пленках. При этом с увеличением скорости происходит повышение текучести раствора. При продавливании такого раствора через капилляр удвоение давления может вызвать четырехкратное повышение расхода (см. рис.4.1).

Такие материалы называют псевдопластичными или разжижающимися под действием сдвига. При высоких скоростях сдвига псевдопластичные жидкости напоминают вязкопластичные тела Бинга-

ма, а при низких скоростях они ведут себя подобно ньютоновским жидкостям. Одно из предложенных объяснений псевдопластичности состоит в том, что при низких скоростях сдвига несферические полимерные частицы распределены в растворе хаотически; при повышении скорости они стремятся ориентироваться в направлении течения и тем самым уменьшить сопротивление обтекания.

Замечали ли вы когда-нибудь, что, наступив на мокрый песок, вы начинаете медленно погружаться в него? Если же бежать по такому песку, то он оказывается значительно более жестким. Это загущение мокрого песка представляет собой пример дилатансии, или загущения системы при течении. Если повысить давление в четыре раза, то скорость течения дилатантного материала может увеличиться только вдвое (см. рис. 4.1). При низких скоростях сдвига частицы могут проскальзывать друг по другу, а при повышении скорости сдвига одни частицы начинают препятствовать движению других, более быстро перемещающихся. Поэтому быстродвижущиеся частицы вынуждены перескакивать через соседние, что эквивалентно эффекту расширения системы. Явление дилатансии может встретиться в лакокрасочных покрытиях, наполненных полимерах и т. п.

Более строгие определения выглядят так: в зависимости от характера функциональной зависимости вязкости от напряжения сдвига все неньютоновские жидкости принято делить на три основные группы:

- бингамовские пластики;
- псевдопластики;
- дилатантные жидкости.

Бингамовские жидкости. К бингамовским жидкостям относят материалы, имеющие в состоянии покоя достаточно жесткую пространственную структуру, которая разрушается только при достижении определенной величины напряжения сдвига τ_0 . После этого

при $\tau > \tau_0$ система ведет себя как неньютоновская жидкость, свойства которой характеризуются пластической вязкостью.

Реологическое уравнение в этом случае имеет вид:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta_{\text{П}}} \cdot (\tau - \tau_0) \quad (4.1)$$

где $\eta_{\text{П}}$ -пластическая вязкость.

Таким образом, пластическая вязкость-это своеобразный аналог обычной вязкости, определяющий связь между скоростью сдвига и разностью действующего тангенциального напряжения и предела текучести.

Псевдопластические жидкости. Псевдопластики – это системы, у которых отсутствует предел текучести. Типичная особенность их поведения – это постепенное уменьшение эффективной вязкости с увеличением скорости сдвига. Такое поведение характерно для растворов высокополимеров, расплавов, термопластов, каучуков и резиновых смесей. Принято считать, что псевдопластики – это аномально-вязкие жидкости, вязкостные характеристики которых не зависят от продолжительности деформации, т. е. изменение эффективной вязкости со скоростью сдвига происходит столь быстро, что временной эффект не может быть обнаружен методами обычной вискозиметрии.

Дилатантные жидкости. Дилатантные жидкости, так же как и псевдопластики, не имеют предела текучести, однако их эффективная вязкость постепенно увеличивается с возрастанием скорости сдвига. Строго говоря, дилатансия - это изменение объема, вызванное простым сдвигом.

Впервые дилатансия наблюдалась у песка Рейнольдсом, который и ввел этот термин.

4.2 Упруговязкие жидкости

Существует два простейших типа отклонения поведения реальных тел от идеального протекания деформации :

- Отсутствие прямой пропорциональности между деформацией (в твердом теле) или скоростью деформации (в жидкости) и напряжением, т. е. неподчинение законам Гука и Ньютона.
- Одновременная зависимость напряжения от деформации и от скорости деформации, а также от более высоких производных деформации по времени. Такие аномалии характерны для систем, сочетающих свойства твердого тела и жидкости. Тела, у которых они наблюдаются, называются вязко-упругими или упруго-вязкими. В отечественной литературе под упруго-вязкими понимают текучие тела, обладающие упругостью (например, высокоэластические жидкие полимеры и их растворы). К вязко-упругим телам относят упругие тела, лишенные текучести, но обладающие внутренним трением (пространственно-структурированные полимеры, студни и т. д.).

4.3 Нормальные напряжения и высокоэластичность полимерных систем

В результате действия касательных и нормальных напряжений, которые возникают при сдвиге, полимерные системы, характеризующиеся высокой эластичностью (упругие жидкости), проявляют при течении удивительные особенности. Так, при вращении стержня в упругой жидкости она «наматывается» на стержень и может подниматься по нему на значительную высоту. Обычные ньютоновские жидкости в этих же условиях под действием центробежной силы отбрасываются от вращающегося стержня. При вращении полого цилиндра в упругой жидкости она поднимается внутрь его. Если упругая жидкость заполняет зазор между двумя параллельными дисками, один из которых приводится во вращение, то упругая

жидкость стремится их раздвинуть, при этом развивается давление в направлении оси дисков.

Величина σ связана с осевой силой, стремящейся раздвинуть две параллельные плоскости, вращающиеся одна относительно другой, между которыми находится полимер. Это позволяет находить σ опытным путем.

Согласно Лоджу, σ - нормальное напряжение простым образом связано с высокоэластическим модулем сдвига $G_{вэ}$ и величиной высокоэластической деформации сдвига $\gamma_{вэ}$, отвечающих данному значению напряжения сдвига τ :

$$G_{вэ} = \frac{2 \cdot \tau^2}{\sigma}; \quad (4.2)$$

$$\gamma_{вэ} = \frac{\sigma}{2 \cdot \tau}. \quad (4.3)$$

Эти уравнения справедливы для установившихся режимов течения полимерных систем, только при таких низких значениях напряжения сдвига, при которых вязкость имеет постоянное (наибольшее) значение.

Теория предсказала и опыт это подтверждает, что при низких значениях скорости сдвига величина σ пропорциональна $\dot{\gamma}^2$. Отсюда следует три важных вывода.

Во-первых, даже при низких скоростях сдвига в области ньютоновских режимов течения нормальные напряжения могут иметь конечное значение. Исходя из соотношения 4.2 и уравнения 4.3, можно видеть, что высокоэластические деформации сдвига быстро нарастают с увеличением скорости сдвига. Действительно, для некоторых полимерных систем высокоэластическая деформация в режимах их течения с наибольшей вязкостью может достигать десятков процентов. Такие деформации соответствуют существенному изменению структуры полимеров по сравнению со структурой в состоянии покоя. На основании измерений одной только вязкости невозможно определить, изменяется ли структура полимерной системы или нет. Точнее, если наблюдается зависимость вязкости от напряжения и

скорости сдвига, это означает, что структура изучаемой системы изменяется, но если это не так, отсюда еще не следует, что структура сохраняется такой же, как в состоянии покоя. Таким образом, измерения вязкости, несмотря на всю их важность, дают ограниченную информацию о состоянии полимерных систем.

Во-вторых, наличие у полимерных систем в режимах установившегося течения высокой эластичности, которая проявляется в конечных, притом часто значительных по величине, нормальных напряжениях, что свидетельствует о существовании в их потоках непрерывной структуры.

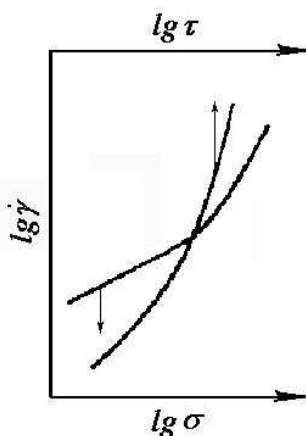


Рисунок 4.2 – Зависимость касательных и нормальных напряжений от скорости сдвига

В третьих, в области низких скоростей сдвига $\sigma \approx \dot{\gamma}$, тогда как $\tau \sim \dot{\gamma}^2$, т. е. нормальные напряжения изменяются со скоростью сдвига сильнее, чем касательные. С повышением скорости сдвига рост нормальных напряжений замедляется, так как их зависимость от скорости сдвига становится более слабой, чем квадратичная, которая справедлива только при достаточно низких значениях $\dot{\gamma}$. Кроме того, при достижении неньютоновских режимов течения рост касательных

тельных напряжений с увеличением скорости сдвига также замедляется. Поэтому если представить графически зависимости касательных и нормальных напряжений от скорости сдвига так, чтобы логарифмические масштабы всех рассматриваемых величин были равны, то получится картина, схематически представленная на рисунке 4.2. Кривые течения и зависимости σ от скорости сдвига могут пересекаться как в области перехода от нижней ньютоновской к структурной ветви на кривой течения, так и на структурной ветви кривой течения. Иногда это пересечение отсутствует. Тогда вся кривая зависимости σ от скорости сдвига располагается левее кривой течения.

4.4 Вязкоупругие эффекты при течении расплавов и растворов полимеров

4.4.1 Эффект Вайсенберга

Процессы течения полимеров практически всегда сопровождаются развитием определенной высокоэластической деформации, релаксационный характер которой прежде всего проявляется в период перехода от покоя к установившемуся течению. Однако и при течении с постоянными параметрами иногда наблюдаются интересные явления, характерные для переработки только полимеров.

Под действием сдвиговых напряжений происходит деформация макромолекул-клубков, и тепловое движение сегментов стремится вернуть им исходные невозмущенные размеры. Такое же противодействие деформации оказывает флуктуационная сетка, обладающая некоторой упругостью. В результате возникают нормальные напряжения, направленные перпендикулярно (по нормали) к сдвиговым напряжениям (*эффект Вайсенберга*). Так, если поместить вязкотекучий полимер между неподвижным и вращающимся дисками, то в результате действия нормальных напряжений между ними возникает определенное распорное усилие.

При значительной величине деформации упругих тел простой сдвиг сопровождается возникновением нормальных напряжений. К выводу о неизбежности возникновения нормальных напряжений можно прийти, рассматривая деформацию призмы, находящейся в условиях простого сдвига. Как показал Вайсенберг, жидкости, обладающие высокоэластичностью, находящиеся в условиях кругового течения, деформационное состояние которого характеризуется осевой симметрией, как бы стягиваются силами, возникающими при появлении нормальных напряжений, противодействующими силам тяжести и центростремительным силам.

Так, при вращении цилиндра с эластичной жидкостью последняя поднимается по неподвижному стержню или собирается под неподвижным диском, поднимая его (рис. 4.3).

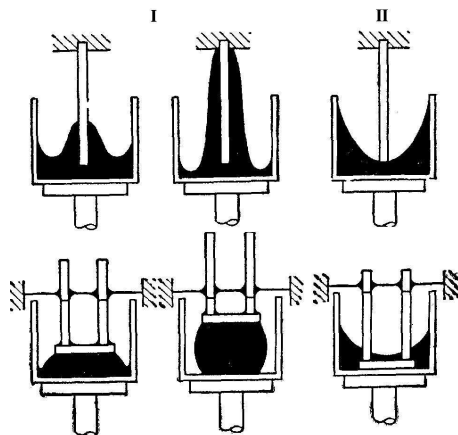


Рисунок 4.3 – Различные формы проявления эффекта Вайсенберга: I — упругие жидкости с конечной обратимой деформацией; II — ньютоновские жидкости

4.4.2 Эффект Баруса

Типичной особенностью истечения расплавов из насадок с любым профилем поперечного сечения является увеличение сечения струи по сравнению с сечением насадки. Впервые это явление было обнаружено при капиллярной вискозиметрии растворов полимеров и получило название Барус-эффекта.

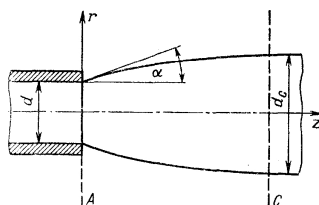


Рисунок 4.4 – Схема развития восстановления

Следует отметить, что эластическое восстановление протекает во

времени и в некоторых случаях продолжается в течение нескольких часов.

Обычно в качестве показателя величины эластического восстановления используется безразмерный параметр e (рис. 4.4)

$$e = \frac{d_c}{d} \left(\frac{\rho_c}{\rho_m} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.4)$$

где d_c - наружный диаметр струи после окончания процесса релаксации деформации; d - внутренний диаметр капилляра; ρ_c - плотность полимера при комнатной температуре; ρ_m - плотность расплава при температуре истечения.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что величина эластического восстановления зависит от ряда факторов. Так, с увеличением скорости сдвига величина высокоэластического восстановления возрастает, причем этот рост носит асимптотический характер, поскольку во всех случаях e стремится к некоторому предельному значению.

Наиболее существенная по величине эластическая деформация развивается непосредственно на входе в насадки. Выше отмечалось, что на участке формирования течения напряжения сдвига максимальны. Естественно, что деформация сдвига в пределах этого участка наибольшая и соответственно максимальны вызываемые ею нормальные напряжения.

После того, как материал проходит через входное сечение потока и попадает в зону установившегося течения, начальная деформация начинает немедленно релаксировать. Процесс релаксации деформации продолжается до тех пор, пока величина накопленной высокоэластической деформации не уменьшится до значения, соответствующего величине эластической деформации полимера, находящегося в состоянии стационарного течения.

4.5 Явление эластической турбулентности

Наблюдая за истечением полимера из насадки круглого и прямоугольного сечений, можно заметить, что увеличение скорости сдвига сопровождается не только ростом величины эластического восстановления. Начиная с определенного значения скорости сдвига, которое в дальнейшем мы будем называть критическим, струя экструдированного полимера теряет правильную цилиндрическую форму, и на ее поверхности появляются вмятины и утолщения.

Изменение поверхности, вытекающей из насадки струи связывают с началом неустойчивого течения. Для описания этого эффекта в литературе используют различные термины: применительно к слабо выраженным дефектам - «*матовость*», «*акулья кожа*», «*апельсиновая кожура*»; применительно к периодическим дефектам - «*бамбук*», «*винт*»; для очень сильных искажений струи - «*разрушение*» или «*дробление поверхности*» расплава.

В целом все явление называют **эластической турбулентностью**, или **неустойчивым течением**. Последнего термина мы будем придерживаться в дальнейшем.

В результате многочисленных исследований установлено, что неустойчивое течение может проявляться с различной интенсивностью:

- первая степень интенсивности характеризуется появлением матовой поверхности, вызванной возникновением микрошероховатостей;
- вторая степень интенсивности - это мелкие периодические искажения типа винтовой линии или «елочки», образующиеся на поверхности струи;
- третья степень интенсивности - это крупномасштабные периодические искажения, истечение струи при этом сопровождается ее вращением;
- четвертая и последняя степень интенсивности - это крупномасштабные нерегулярные дефекты, поверхность струи стано-

вится рваной, иногда даже распадается на отдельные куски; в некоторых случаях разрывы струи сопровождаются резкими хлопками.

В настоящее время принято считать, что неустойчивое течение возникает вследствие развития в потоке больших эластических деформаций. При этом различают два основных механизма возникновения неустойчивого течения:

1. пульсации на входе;
2. ориентация пристенных слоев расплава, вызывающая частичную кристаллизацию (стеклование) и приводящая к возникновению периодического проскальзывания.

Эти механизмы внешне проявляются по-разному при течении расплавов различных полимеров. Возникновение неустойчивого течения расплавов полиэтилена высокого давления связывают с влиянием входа. Для изучения влияния входа использовались различные методы визуализации потока. В результате этих исследований установлено, что перед плоским входом в капилляр в резервуаре возникают кольцевые вихри, вызывающие циркуляционное течение в мертвой зоне (зона застоя).

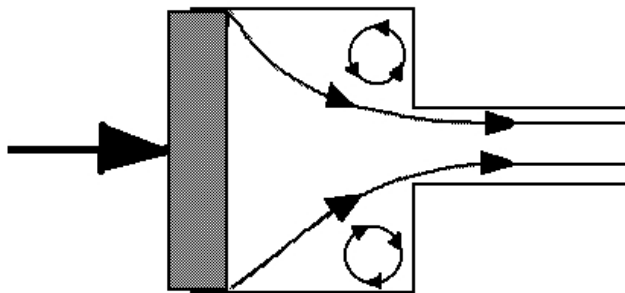


Рисунок 4.5 – Ориентировочные линии тока расплава полимера

При определенных режимах течения в области вихрей возникают очень сильные пульсации, которые приводят к разрывам цен-

тральной струи. При этом верхняя часть струи втягивается обратно в резервуар, а в капилляр устремляется жидкость из кольцевых вихрей в мертвых зонах. Через очень небольшой промежуток времени центральная струя вновь восстанавливается, однако мертвые зоны оказываются теперь значительно меньшими. Одновременно сокращается и область, охваченная пульсациями, которые концентрируются на отдельных линиях тока. Такой чередующийся колебательный режим течения внешне проявляется в дроблении поверхности, вытекающей из капилляра струи. При установке конического диффузора на входе мертвые зоны исчезают, однако сильные пульсации и разрывы линий тока существуют по-прежнему; одновременно значительно уменьшается величина возникающих на поверхности эктрудата шероховатостей.

Увеличение длины капилляра позволяет подавить неустойчивое течение. Все эти результаты говорят о том, что в потоке полиэтилена высокого давления неустойчивое течение возникает на входе в капилляр.

Экспериментально установлено, что критический режим возникает в тот момент, когда эластические деформации полимеров достигают некоторого критического значения, равного примерно 5-6.

Установка конического диффузора на входе в канал позволяет уменьшить абсолютные размеры дефектов. Это, в свою очередь, дает возможность несколько повысить предельное значение напряжения сдвига, при котором качество поверхности остается еще удовлетворительным. Поскольку, как правило, критическое напряжение сдвига соответствует началу участка кривой течения с ярко выраженной аномалией вязкости, незначительное увеличение напряжений сдвига вызывает довольно существенное увеличение скорости сдвига.

Другой метод увеличения критической скорости сдвига состоит в повышении температуры расплава, так как при этом напряжение сдвига уменьшается, а величина релаксационного модуля остается почти прежней.

Второй механизм возникновения неустойчивого течения реали-

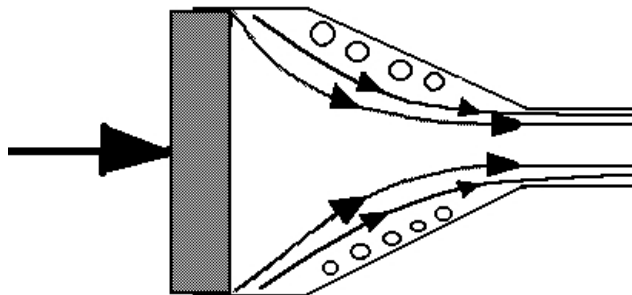


Рисунок 4.6 – Ориентировочные линии тока после установки конического диффузора

зуетя в том случае, когда величина эластической деформации сдвига в пристенном слое расплава оказывается настолько велика, что за счет возникновения ориентационной кристаллизации вязкое течение в пристенных слоях прекращается и начинается локальное проскальзывание материала по стенке капилляра. Поскольку проскальзывание захватывает всю длину потока, на кривых течения при этом наблюдается ярко выраженный скачок.

Момент появления дефектов, обусловленных проскальзыванием материала в пристенном слое, совершенно не зависит от конфигурации входа в капилляр.

В промышленности явление эластической турбулентности наиболее часто встречается при шприцевании камерного рукава при производстве ездовых камер. Чаще всего наблюдается матовость поверхности экструдата. В промышленности с этим явлением борются, уменьшая скорость шприцевания, если это возможно, или повышая температуру в зоне формования (головки) червячной машины.

4.6 Механизм течения полимеров

Согласно теории Я. И. Френкеля и Г. Эйринга течение жидкостей осуществляется перемещением (перескоком) отдельных молекул в

соседнее положение, если оно свободно. Перескоки эти происходят в жидкости всегда и в отсутствие течения просто под действием флуктуации тепловой энергии. Течение же возникает тогда, когда на жидкость действует напряжение сдвига, как это показано на рисунке 4.7. Наличие напряжения делает более вероятным перескоки молекул в направлении действующего напряжения. Под действием флуктуации тепловой энергии молекула 1 колеблется возле положения равновесия, причем число колебаний до перескока может быть велико и даже для низкомолекулярных маловязких жидкостей может составлять несколько тысяч. В некоторый момент времени происходит перескок этой молекулы из положения 1 в положение 2, соответствующий моменту, когда молекула накопила запас энергии, достаточный для преодоления взаимодействия с соседями.

Совершенно очевидно, что любой запас энергии недостаточен для перескока, если соседние с молекулой места заняты другими молекулами. Иными словами, для перескока необходимо наличие «дырки» по соседству с «горячей» молекулой. После перескока место 1 оказывается вакантным. Молекулы перемещаются в направлении действия напряжения, «дырки» - в обратном направлении.

Особенность течения в полимерах состоит в том, что в них длинные гибкие цепные молекулы не могут перемещаться как единое целое. Как упругая высокоэластическая деформация, так и деформация вязкого течения осуществляется путем последовательного перемещения сегментов макромолекул. Это значит, что макромолекула, являющаяся совокупностью сегментов 345678 как это представлено на рисунке 4.7, при наличии «дырки» в положении 2 может деформироваться так, что сегмент 3 перейдет в положение 2. Далее при наличии дырок по соседству с сегментами 7 или 8 произойдет их перемещение; на освободившееся место перейдут сегменты 5 или 6 и т. д., что приведет к смещению (вязкому течению) всей макромолекулы.

Сегмент макромолекулы тем легче перейдет в соседнее положение, чем больше запас тепловой энергии в системе (чем выше температура) и чем слабее интенсивность межмолекулярного взаимодей-

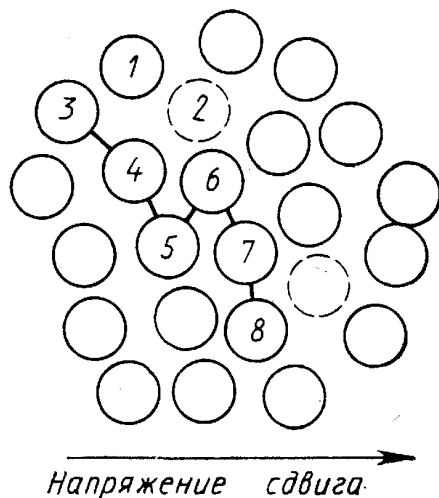


Рисунок 4.7 – Механизм течения полимеров

ствия и меньше потенциальный барьер вращения в макромолекуле. Если запас тепловой энергии сегмента kT , а энергия межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия в расчете на сегмент U , то вероятность перескока сегмента из положения 1 в соседнее положение 2 равна:

$$W_{1-2} = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{-U}{RT}\right) \quad (4.5)$$

где ν_0 - собственная частота колебаний сегмента возле положения равновесия.

В полярном полимере U велико и вероятность перескока мала. Если число сегментов в макромолекулах двух сравниваемых полимеров одинаково, то вязкость больше у того из них, в котором меньше вероятность W_{1-2} перехода сегмента в соседнее положение. Сегменты перестают совершать тепловые перемещения в соседнее положение тогда, когда общий объем всех «дырок» (свободный объем) в полимере становится равным 2,5% от общего объема полимера. Ко-

гда свободный объем достигает этой величины, полимер переходит в стеклообразное состояние; а вязкое течение прекращается.

Таким образом, течение полимера возможно только в том случае, когда имеется достаточное количество дырок, т. е. достаточный свободный объем. Если же свободный объем превышает 2,5%, то для осуществления течения необходим такой запас тепловой энергии, который бы позволил преодолеть взаимодействие сегмента с соседями (U).

Молекулярный механизм течения полимера можно представить следующим образом. Перемещение сегментов под действием деформирующей силы приводит к изменению формы молекулярных клубков, которые вытягиваются в направлении действия силы. Деформация клубков приводит к разрушению части узлов флуктуационной сетки (узлы зацеплений и ассоциаты сегментов). Сетка потому и называется флуктуационной, что ее узлы, распавшиеся в одном месте, затем восстанавливаются в другом. Если деформацию осуществлять бесконечно медленно, так чтобы успевали релаксировать возникающие упругие напряжения, то течение происходило бы при практически неизменной надмолекулярной структуре. При определенной скорости течения надмолекулярная структура изменяется в результате ориентации макромолекул в процессе течения, однако, она восстанавливается полностью после снятия действующих напряжений.

4.7 Реологические характеристики неньютоновских жидкостей

Полимеры, в которых при достаточно высоких температурах преобладают пластические деформации, обычно называют расплавами. Жидкости, у которых напряжение сдвига изменяется не пропорционально скорости сдвига, называются неньютоновскими. Реологические свойства расплавов полимеров определяются характером зависимости между напряжением и градиентом скорости сдвига. Наибо-

лее простым видом этой зависимости является закон Ньютона:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (4.6)$$

где τ - напряжение сдвига - сила, отнесенная к единице площади и действующая касательно по отношению к направлению перемещения слоев деформируемого материала; η - коэффициент пропорциональности, называемый вязкостью; $\dot{\gamma}$ - градиент скорости сдвига.

Иными словами, в отличие от твердого тела, в котором постоянное напряжение вызывает постоянную деформацию, в жидкости приложении постоянного напряжения сдвига приводит к развитию постоянной скорости деформации.

Однако течение расплавов полимеров не подчиняется закону Ньютона. С увеличением напряжения и скорости сдвига вязкость не остается постоянной, а падает, имеет место аномалия вязкости. Последняя может быть обусловлена:

1. ориентацией цепных макромолекул в направлении действующей силы;
2. обратимым изменением надмолекулярной структуры материала (тиксотропия);
3. изменением молекулярной массы полимера вследствие разрыва части химических связей в макромолекулах;
4. способностью полимеров к большим эластическим деформациям, имеющим релаксационную природу.

Вклад этих факторов возрастает с увеличением скорости сдвига.

4.8 Кривая течения и методика ее построения

Связь между скоростью и напряжением сдвига определяется законом Ньютона. Пользуясь введенными выше обозначениями, его можно записать так:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}; \quad (4.7)$$

$$\lg \tau = \lg \eta + \lg \dot{\gamma}. \quad (4.8)$$

График зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига называется кривой течения. Она описывает совокупность установившихся режимов течения с разными скоростями и напряжениями сдвига. Типичная кривая течения неньютоновской жидкости показана на рис. 4.8,а. Она имеет S-образную форму. При достаточно низких и высоких значениях скоростей и напряжений эти величины связаны между собой прямой пропорциональной зависимостью, что соответствует наибольшей и наименьшей ньютоновским вязкостям ($\eta_{\text{нб}}$ и $\eta_{\text{нб}}$).

Наибольшая ньютоновская вязкость отвечает такой совокупности состояний полимерной системы, при которой на основании одних измерений вязкости нельзя обнаружить изменений структуры под влиянием деформирования. Можно принять, что принудительная перестройка структуры в полимерной системе под действием сдвига совершается медленнее, чем под действием теплового движения. Для краткости иногда говорят, что при этих режимах течения «не происходит» структурных изменений. С другой стороны, иногда удается достигнуть таких значений $\dot{\gamma}$ от τ при которых интенсивность внешнего воздействия на структуру полимерной системы намного превосходит влияние теплового движения, и при дальнейшем увеличении скоростей и напряжений сдвига не происходит изменений структуры. Это отвечает режимам течения с постоянной наименьшей ньютоновской вязкостью.

Средний - криволинейный участок кривой течения неньютоновской жидкости называется структурной ветвью, так как при переходе от одних значений $\dot{\gamma}$ и τ к другим, в этом интервале их значений совершается легко обнаруживаемое измерениями вязкости изменение структуры полимера под влиянием сдвига. Это проявляется в зависимости величины отношения $\tau/\dot{\gamma}$ от напряжений и скоростей сдвига, т. е. в непропорциональности значений $\dot{\gamma}$ и τ . Средний криволинейный участок описывается степенным законом течения (уравнение Освальда-де-Вила):

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (4.9)$$

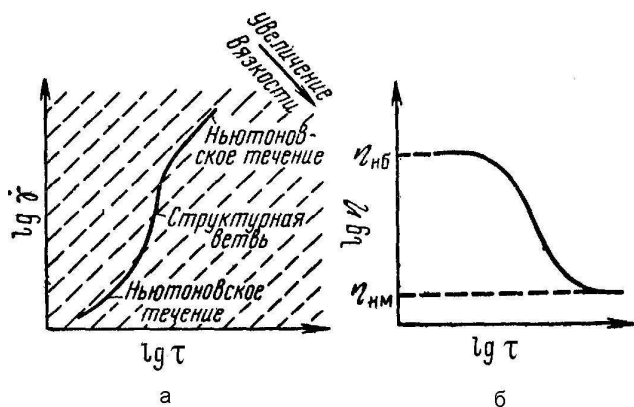


Рисунок 4.8 – Разные способы графического представления вязкостных свойств ньютоновских жидкостей: а – зависимость $\dot{\gamma}$ от τ (кривая течения); б – зависимость вязкости от скорости сдвига

где k и n – так называемые реологические константы материала.

Легко видеть, что при $n = 1$ мы получаем закон вязкости Ньютона. Следовательно, константа k имеет физический смысл вязкости, а n показывает, в какую сторону и как сильно жидкость отклоняется от ньютоновской: для псевдопластичных систем $n < 1$, для дилатантных $n > 1$.

Деформирование вызывает разрушение надмолекулярных образований, существующих в системе, ориентацию макромолекул и надмолекулярных образований в направлении течения. Каждая точка на структурной ветви кривой течения соответствует состоянию динамического равновесия между процессами изменения (прежде всего разрушения) и восстановления структуры. Увеличение интенсивности деформации вызывает сдвиг равновесия в сторону более сильного изменения структуры по сравнению с состояниями, при которых $\eta = \eta_{нб}$. Уменьшение этой интенсивности или прекращение деформирования приводит к восстановлению той структуры, которая существует в покое.

Кривые, состоящие из трех участков, характеризующих устано-

вившееся течение аномально-вязких сред, называются полными. Их удается получить при изучении следующих типов полимерных систем:

1. полимеров с низким молекулярным весом;
2. разбавленных растворов полимеров;
3. растворов полимеров, в которых макромолекулы не проявляют высокой гибкости.

Чем выше молекулярный вес и гибкость макромолекул полимеров, тем меньшую часть полной кривой течения удается получить. Надежнее всего регистрируется нижняя часть кривой течения, близкая к области наибольшей ньютоновской вязкости. Вместе с тем наибольшая ньютоновская вязкость полимерных систем, проявляющих сильную зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига, может отвечать очень низким значениям этих скоростей, что затрудняет прямые измерения $\eta_{\text{нб}}$. Это особенно типично для эластомеров.

В полимерных системах с длинными и гибкими макромолекулами возможны сильные изменения состояний структуры под влиянием деформирования, причем для достижения предельного состояния, отвечающего $\eta = \eta_{\text{нм}}$, необходимо проводить измерения при высоких значениях скоростей и напряжений сдвига. Осуществление этих измерений при условии соблюдения изотермического установившегося режима течения наталкивается на две трудности.

Первая трудность – это тепловыделение в потоке жидкости в результате внутреннего трения, нарушающее изотермичность потока. Действительно, работа сил вязкого трения, совершаемая в единице объема жидкости, равна произведению величины деформации сдвига на напряжение сдвига. Вторая трудность связана с особенностью течения полимерных систем при высоких скоростях и напряжениях сдвига вследствие их высокой эластичности и ориентации макромолекул в потоке. Под влиянием ориентации усиливается взаимодействие между макромолекулами, затрудняющее их взаимное перемещение. Одновременно с этим растет нормальное напряжение

в направлении потока, действующее как растягивающее. Это может приводить к появлению макроразрывов в деформируемом теле и к отрыву его в отдельных зонах от стенок, ограничивающих поток.

4.9 Приборы для получения кривых течения. Ротационные и капиллярные вискозиметры

Приборы для определения вязкости называют вискозиметрами. Большинство из них можно разделить на две группы: капиллярные и ротационные. В капиллярных (рис.4.9, (а)) полимер запрессовывается в рабочую камеру 1 и под давлением плунжера 2 продавливается через капилляр 3, из которого выходит струя 4, диаметр которой несколько больше диаметра капилляра. Увеличивая давление на плунжер, мы измеряем скорость его перемещения, и по полученным данным строим кривую течения в координатах, приведённых на рис.4.10 и 4.11. Условия сдвига в капиллярном вискозиметре очень близки к условиям, в которых полимер перерабатывается методом литья под давлением или экструзией (шприцеванием), если имеется возможность задать давления в рабочей камере, близкие к производственным.

Можно запрессовать полимер в зазор между двумя цилиндрами, из которых один вращается, а другой неподвижен, как это показано на рисунке 4.9(б). К внутреннему подвижному цилиндру приложен определенный крутящий момент, например, действием грузов, перекинутых через блоки, либо этот цилиндр соединен с мотором, обеспечивающим заданное число оборотов. На ось внутреннего цилиндра наклеивается тензодатчик, измеряющий напряжение, возникающее при вращении с заданной скоростью. Эти данные являются основой для построения кривой течения, как и в случае капиллярного вискозиметра. Ротационные приборы позволяют измерить не только скорость необратимой деформации, но и величину упругой (высокоэластической) деформации. Для этого нужно только остано-

вить внутренний цилиндр и наблюдать его медленное перемещение в обратном направлении, которое прекратится, как только исчезнет высокоэластическая деформация.

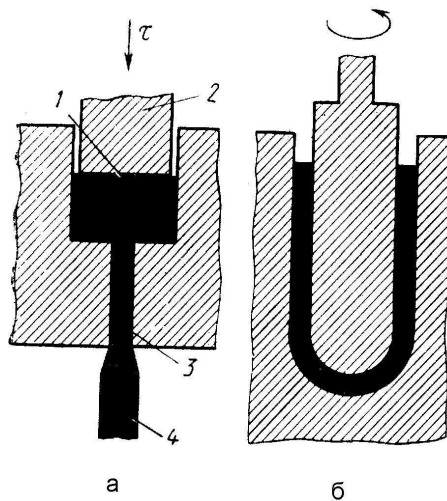


Рисунок 4.9 – Вискозиметры: а - капиллярный вискозиметр, б - ротационный вискозиметр

В некоторых приборах в качестве рабочего узла применяется не цилиндр, а конус, опирающийся на плоскость. Конус вращается и деформирует полимер, находящийся между конусом и плоскостью. Используются и другие типы рабочих узлов.

Увеличивая напряжение сдвига и измеряя его скорость, можно построить кривую 1 (рис. 4.10). Такой тип кривой течения характерен для полимеров с узким молекулярно-массовым распределением и при переработке полимеров встречается сравнительно редко. Обычно с ростом напряжения сдвига скорость течения растет быстрее, чем это следует из закона Ньютона (кривая 2, рис. 4.10). Полимеры, поведение которых в процессе течения описывается этой кривой, называют псевдопластичными жидкостями. Нетрудно сообразить, что ускорение течения, показанное кривой 2, обусловлено

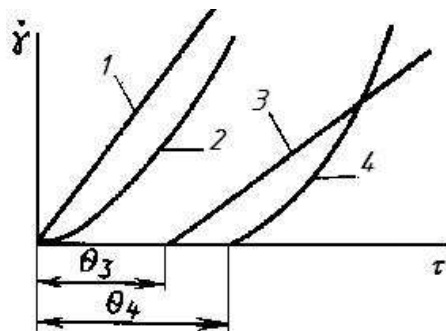


Рисунок 4.10 – Различные типы кривых течения (реологических кривых): 1 — для идеальной ньютоновской жидкости; 2 — для псевдопластичной жидкости; 3 — для идеально пластичного тела; 4 — для неидеально пластичного тела. θ_3 и θ_4 - пределы сдвига соответственно идеально и неидеально пластичного тела

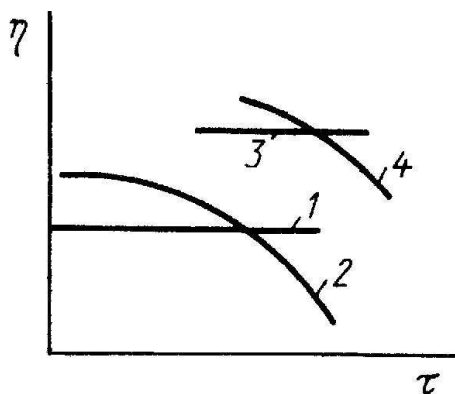


Рисунок 4.11 – Различные типы зависимости вязкости от напряжения сдвига: 1 — ньютоновская жидкость; 2 — псевдопластичная жидкость; 3 — идеально пластичное тело; 4 — реальное (неидеальное) пластичное тело

такими изменениями структуры полимера в процессе течения, которые приводят к падению вязкости. Чем больше напряжение сдвига, тем меньше вязкость. Падение вязкости с ростом напряжения сдвига называют аномалией вязкости, а величину вязкости, зависящую от напряжения сдвига - эффективной вязкостью.

Мы видим, что для большинства полимеров (растворов или расплавов) величина вязкости не может дать представления о реологических свойствах; в этих случаях необходимо получить полную кривую течения, т. е. зависимость вязкости (или скорости сдвига) от напряжения сдвига. При введении наполнителя (особенно волокнистого) в полимеры частицы наполнителя образуют цепочечные структуры, соединяющиеся в пространственный каркас, обладающий значительной упругостью. При наложении напряжения сдвига такие системы сначала не текут, т. е. напряжение сдвига растет, а скорость течения остается нулевой, как это показано на рис.4.10 (кривые 3 и 4). Возникает некоторое предельное напряжение сдвига - предел текучести, после которого система течет либо как ньютоновская, либо как неньютоновская жидкость (соответственно кривые 3 и 4). Полимеры, течение в которых начинается при любом напряжении сдвига, называют вязкими; полимеры, обладающие предельным напряжением сдвига, ниже которого течение не возникает, называют пластичными.

Преимущества капиллярных вискозиметров:

- простота конструкции, доступность.
- удобство в работе и надёжность.
- возможность охвата большого диапазона скоростей деформаций (и напряжений сдвига).
- влияние термо- и механодеструкции на результаты незначительно.
- низкий тепловой эффект, так как тепло отводится с пресс-материалом.

- лёгкая калибровка.

Недостатки капиллярных вискозиметров:

- возможность изучения свойств материалов только в режиме установившегося течения.
- большой расход материала.
- «входные» потери (нежелательные перепады давления на начальном участке, где ещё не развился профиль потока).

Преимущества ротационных вискозиметров:

- возможность количественной оценки показателей нестационарного режима деформирования.
- сходство условий деформирования в рабочем зазоре ротационного вискозиметра с условиями механической обработки материала в рабочей зоне резиносмесителей закрытого типа, а также в корпусе червячных машин.
- возможности варьирования условий испытаний, автоматического управления и регистрации результатов испытаний.

Недостатки ротационных вискозиметров:

- Значительные тепловыделения и эффект Вайсенберга, наблюдающийся при повышенных скоростях деформирования и приводящие к значительным искажениям результатов измерений.
- Наличие концевых «донных» эффектов, которые при точных экспериментах необходимо учитывать.

4.10 Наибольшая и наименьшая ньютоновские вязкости

Процессы изменения структуры материала и ориентации макромолекул, вызванные действием внешней силы, затрудняются и нарушаются тепловым движением сегментов макромолекул. Поэтому,

если рассматривать установившееся течение при различных напряжениях сдвига (или скоростях течения), каждым конкретным условиям соответствует свой уровень перестройки структуры и ориентации цепей и, следовательно, свое значение вязкости полимера.

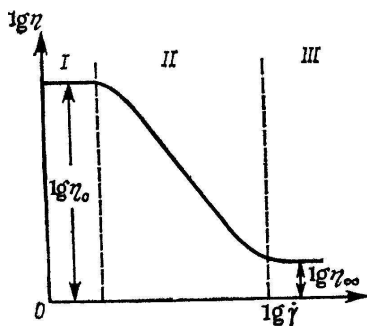


Рисунок 4.12 – Зависимость вязкости от скорости течения для вязкотекучего полимера: I — область наибольшей ньютоновской вязкости; II — область структурной вязкости; III — область наименьшей ньютоновской вязкости

Как отмечалось выше, аномалия вязкости чаще всего проявляется в уменьшении вязкости с ростом скорости течения (рис.4.12). Однако при очень малых скоростях (и напряжениях) течение полимера происходит без каких-либо изменений его структуры, так как разрушаемые узлы флуктуационной сетки успевают восстанавливаться, а ориентация цепей полностью подавляется тепловым движением. Поэтому вязкость в каких-то пределах изменения и остается постоянной, и ее называют наибольшей ньютоновской вязкостью η_0 . Закон вязкости Ньютона соблюдается и при очень больших скоростях течения, когда исходная структура полностью разрушена и влиянием дезориентирующего действия теплового движения сегментов можно пренебречь. Поскольку вязкость полимера в этих условиях минимальна, ее называют наименьшей ньютоновской вязкостью η_∞ .

Практически столь медленное или столь быстрое течение полимеров, когда они проявляют свойства ньютоновских жидкостей, ре-

ализовать сложно и нецелесообразно, и в применяемых процессах переработки полимеров вязкость всегда зависит от скорости течения (эффективная, или структурная вязкость). В области аномалии вязкости влияние скорости течения на вязкость не одинаково для полимеров различного строения.

4.11 Тиксотропные и реопектические среды

Для многих реальных материалов зависимость между напряжением сдвига и скоростью сдвига носит временной характер, т. е. эффективная вязкость определяется не только скоростью сдвига, но и продолжительностью деформации сдвига. В соответствии с тем, убывают или возрастают со временем напряжения сдвига, если материал деформируется с постоянной скоростью сдвига, различают две разновидности материалов: тиксотропные и антистиксотропные.

Тиксотропия - это протекающее во времени обратимое изменение реологических свойств материала, возникающее в результате внешнего механического воздействия.

Впервые явление тиксотропии было, отмечено Шалеком и Жегаври в 1923г., исследовавшими поведение концентрированных зольей трехоксида железа, которые при определенном содержании электролитов постепенно застывали, превращаясь в мягкий пастообразный студень. При встряхивании загустевшая система вновь разжижалась, и этот процесс можно было повторять неограниченное число раз. Термин «тиксотропия» был предложен Фрейндлихом. Он означает - «изменяющийся от прикосновения».

Во всех случаях образование такой пространственной структуры происходит в результате броуновского движения, которое случайно приводит частицы в нужное для возникновения связей взаимное положение. Так как процесс такой взаимной ориентации протекает совершенно стихийно, то для возникновения развитой пространственной структуры требуется определенное конечное время. Существенно отметить, что образование такой структуры является термодинамически выгодным процессом, протекающим самопроизвольно с

понижением свободной энергии системы.

Поскольку по физической природе тиксотропия всегда связана со структурными превращениями, то применительно к течению конденсированных полимерных систем она, по-видимому, связана с изменением характера существующих в системе надмолекулярных структур.

В настоящее время можно различить два типа тиксотропных систем:

1. Истинно тиксотропные системы, реологические свойства которых отличаются наличием явно выраженного предела сдвиговой прочности; к таким истинно тиксотропным системам относятся типографские краски, конденсированные смазки, некоторые саженаполненные резиновые смеси и т. п.
2. Квазитиксотропные системы, в которых отсутствует явно выраженный предел текучести.

Для характеристики тиксотропных свойств истинно тиксотропных систем можно использовать следующие параметры:

- Отношение критического напряжения сдвига, характеризующего предел прочности пространственной структуры, к значению напряжения сдвига, соответствующего установившемуся режиму течения с заданной скоростью деформации.
- Временная (или деформационная) зависимость отношения эффективной вязкости частично разрушенной структуры к эффективной вязкости системы, соответствующей установившемуся режиму течения.

Квазитиксотропные системы. Особенность таких систем состоит в том, что вязкостные свойства системы, начиная с определенного значения скорости деформации, зависят не только от величины скорости деформации, но также и от абсолютной величины деформации. К квазитиксотропным системам относится большинство каучуков и расплавов пластмасс. Для реологических свойств

квazitиксотропных систем типично существование области течения с максимальной ньютоновской вязкостью практически неразрушенной структуры, в пределах которой не обнаруживаются никаких тиксотропных (временных) эффектов. В квazitиксотропных системах отсутствует устойчивый пространственный каркас. Поэтому при малой скорости нагружения возникающие в полимере напряжения успевают релаксировать.

Антитиксотропные среды. Термин «антитиксотропия» введен Эрмитом для определения явления увеличения эффективной вязкости в результате предшествующей деформации. Антитиксотропия представляет собой относительно редкое явление. Качальский с сотрудниками обнаружили явление антитиксотропии в 5%-ном растворе полиметакриловой кислоты в воде. По их данным, наблюдалось увеличение вязкости раствора в 350 раз, после того, как он в течение 1 мин подвергался сдвигу со скоростью 10 сек^{-1} . Антитиксотропия проявляется также в 5%-ном растворе полиизобутилена в тетралине.

Нельзя не упомянуть еще один термин, часто встречающийся в литературе - реопексия. Многие авторы отождествляют оба понятия - антитиксотропию и реопексию, так как оба явления сопровождаются возрастанием напряжения сдвига в процессе деформации. Однако между ними можно заметить и различие.

Реопексия - это свойство некоторых материалов постепенно при механическом воздействии с низкими скоростями сдвига структурироваться. При дальнейшем увеличении скорости сдвига материал становится тиксотропным.

Впервые явление реопексии наблюдали Фрейндлих и Инлисбергер, которые изучали поведение 42%-ного водного раствора гипса и нашли, что после встряхивания этот материал затвердевает после 40 мин отдыха. Однако время затвердевания сокращалось до 20 мин, если сосуд осторожно перекачивали между ладонями. По-видимому, небольшие перемещения сдвигового характера способствовали образованию структуры, в то время как значительные деформации (встряхивание) разрушали ее. Вероятно, существует какая-то кри-

тическая величина напряжения сдвига, после превышения которой, образование структуры не наблюдается, а наоборот, происходит ее разрушение.

Свойство реопексии обнаруживается только при небольших скоростях сдвига, если же скорость сдвига слишком велика, то образование таких структур не происходит. Именно таким образом ведет себя суспензия олеата аммония. При течении этой жидкости через капилляр при небольших давлениях жидкость сначала движется быстро, а затем, когда начинается структурообразование, скорость ее падает.

4.12 Влияние температуры на кривую течения

Хорошо известно, что увеличение температуры вызывает снижение вязкости расплава полимеров. Но у различных типов полимеров степень изменения вязкости различна. Данные, полученные Северсом и представленные на рисунке 4.13, показывают характер температурной зависимости вязкости, вычисленной при нулевом значении напряжения сдвига для различных полимеров.

График на рисунке 4.13 построен в координатах $\lg \eta - 1000/T$, что позволяет рассматривать углы наклона прямых как меру энергии активации вязкого течения. Повышение температуры оказывает более сильное влияние на вязкость тех полимеров, которые обладают более высокой энергией активации. Энергия активации течения полиэтилена (неполярного полимера) весьма мала, что обусловлено слабым межмолекулярным взаимодействием; чем выше полярность, тем сильнее межмолекулярное взаимодействие и тем выше энергия активации. Наибольшая энергия активации наблюдается при течении этилцеллюлозы. Эту особенность этилцеллюлозы объясняют тем, что в этилцеллюлозу добавляют сильнополярный пластификатор. Полагают, что высокая энергия активации есть результат сильного взаимодействия молекул пластификатора с молекулами полимера. При экструзии этилцеллюлозы наблюдаются интерес-

ные явления. При низких напряжениях сдвига выходящий расплав весьма вязок. Но стоит увеличить напряжения сдвига, как текучесть увеличится настолько, что становится трудным поддерживать стабильность процесса экструзии. Такой режим течения сохраняется на расстоянии нескольких сантиметров от того места в фильере, где создаются высокие напряжения сдвига. С увеличением текучести полимер становится похожим на струю воды или, по крайней мере, светлого масла.

Если зависимость логарифма вязкости от обратной величины абсолютной температуры рассмотреть в достаточно широком диапазоне температур, то наблюдаются заметные отклонения от линейной зависимости.

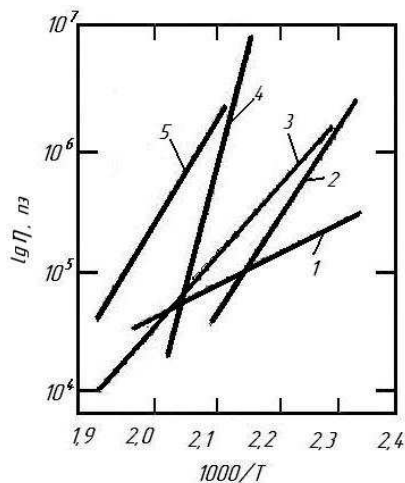


Рисунок 4.13 – Температурная зависимость вязкости полимеров: 1 - полиэтилен, 2 - ацетат целлюлозы, 3 - полистирол, 4 - этилцеллюлоза, 5 - полиметилметакрилат

Согласно Дайесу, это объясняется тем, что с повышением температуры уменьшается порядок в расположении молекул. Или, иначе говоря, молекулярная структура становится более беспорядочной. При течении изменяется конформация молекулярных цепей. Чем в

большем беспорядке они находятся, тем легче заставить их деформироваться. Следовательно, для изменения вязкости в области высоких температур потребуется затратить меньшее количество энергии, чем при низких температурах.

При прохождении расплава через капилляр вискозиметра наблюдаются значительные перепады давления, достигающие иногда сотен атмосфер. Энергия, выделяющаяся при этом, превращается в тепло, большая часть которого рассеивается в окружающей среде. Некоторое же количество тепла расходуется на повышение температуры материала, вызывая тем самым снижение вязкости.

Такое повышение температуры наиболее сильно может сказаться в ротационном вискозиметре, в котором материалы подвергаются сдвигу в течение более длительного времени, чем в капиллярном. Вельтман предложила метод, который позволяет учитывать изменение температуры в ротационном вискозиметре. Она показала, что в некоторых случаях снижение напряжения сдвига вследствие увеличения температуры и уменьшения вязкости ошибочно принимали за тиксотропию. Кроме того, Вельтман указала на ряд случаев, когда действительно наблюдается истинная тиксотропия, т. е. снижение напряжений сдвига во времени.

4.13 Температурно - инвариантная характеристика вязкости

Различные состояния полимерных систем в установившихся режимах течения целесообразно сравнивать между собой, принимая за основное такое состояние, в котором вязкость является наибольшей, и процесс течения описывается уравнением Ньютона. Различные состояния сопоставляются с тем из них, в котором структура полимерной системы принимается такой же, как и в покое. Это значит, что за меру изменений структуры принимается отношение вязкости при данных значениях напряжения и скорости сдвига к наибольшей ньютоновской вязкости. Величина называется приведенной вязкостью. Она показывает степень влияния изменения структуры

полимерных систем при их течении на вязкость.

Зная зависимость вязкости от скорости и напряжения сдвига, важно иметь возможность сопоставлять изменения вязкости (приведенные вязкости) с интенсивностью деформационного воздействия на полимерные системы. Виноградовым с сотрудниками было показано, что интенсивность деформационного воздействия в установившихся течениях полимерных систем можно оценивать двумя способами, исходя из следующих соображений.

Во-первых, полимеры находятся в эквивалентных состояниях при одинаковых напряжениях сдвига.

Во-вторых, полимеры бывают в эквивалентных состояниях при одинаковых значениях произведений скорости сдвига на наибольшую ньютоновскую вязкость. Чем выше $\dot{\gamma} \cdot \eta_{нб}$ при данной скорости сдвига, тем интенсивнее было деформационное воздействие на полимер, когда совершался переход от состояния покоя к данному состоянию. Величина $\dot{\gamma}_{пр} = \dot{\gamma} \cdot \eta_{нб}$ называется приведенной скоростью сдвига. Она имеет размерность Н/м².

Зависимости приведенной вязкости от мощности трения, напряжения сдвига или от приведенной скорости сдвига являются температурно-инвариантными. Согласно Бикки, температурно-инвариантная характеристика вязкости получается, если приведенная скорость сдвига отнесена к концентрации полимера в растворе C и к его абсолютной температуре T , т. е. если $\eta_{пр}$ - представлена как функция $\frac{\dot{\gamma}_{пр}}{T \cdot C}$.

Зависимости $\eta_{пр}$ от $\dot{\gamma} \cdot \eta_{нб}$ универсальны для очень широкого круга линейных полимеров, т. е. результаты измерений вязкости различных полимеров при разных температурах описываются одинаковыми зависимостями $\eta_{пр}$ от $\dot{\gamma}_{пр}$.

Поскольку указанная универсальность и температурная инвариантность зависимости вязкости полимеров от температуры и скорости сдвига справедливы только с некоторым приближением, графически в координатах $\lg \eta_{пр} - \lg \dot{\gamma}_{пр}$ она изображается в виде полос (рис.4.14).

Температурная инвариантность зависимости приведенной вязко-

сти от приведенной скорости сдвига справедлива для полимолекулярных полимеров одного состава.

Температурная инвариантность и универсальность зависимости не удовлетворяются для мономолекулярных полимеров.

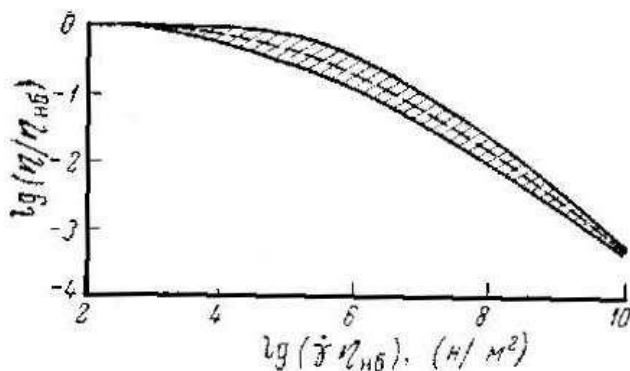


Рисунок 4.14 – Универсальная температурно-инвариантная характеристика вязкостных свойств линейных полимеров

Так как в методе построения универсальной температурно-инвариантной характеристики вязкостных свойств полимеров за состояние сравнения принимается состояние, в котором $\eta = \eta_{\text{пр}}$, то этот метод справедлив только при не очень больших удалениях от этого состояния, во всяком случае при напряжениях и скоростях сдвига не выше тех, которые отвечают точке перегиба на кривых течения. Это ограничение справедливо также в отношении правила постоянства теплоты активации вязкого течения, определенной при различных заданных значениях напряжений сдвига.

Метод универсальной температурно-инвариантной характеристики вязкости полимеров позволяет единообразно оценивать их состояния при установившихся режимах течения. Кроме того, он сильно упрощает измерение вязкости в широком диапазоне температур, скоростей и напряжений сдвига, особенно если можно ограничиваться расчетами приближенного характера.

Глава 5

Изучение процесса каландрования резиновых смесей

При подготовке главы использовались источники [22–25].

5.1 Применение и назначение каландрования в производстве переработки резиновых из- делий. Основные типы и назначение ка- ландров

Каландрование – это непрерывное продавливание полимерного материала через зазор между вращающимися навстречу друг другу обогреваемыми полыми цилиндрами, при котором образуется бесконечный тонкий лист или пленка. В отличие от вальцевания при каландровании полимерный материал проходит через зазор только один раз. Поэтому для получения листа или пленки с гладкой поверхностью приходится пропускать ее через несколько (обычно два или три) зазоров.

В зависимости от выполняемой работы каландры можно разделить на следующие типы: листовальные каландры для изготовления листов резиновой смеси, а также для обрезаживания корда и тканей (скорость вращения всех валков этих каландров одинакова); промазочные каландры для промазки или втирания резиновой смеси в ткань (их валки имеют различные скорости вращения); универсальные каландры, которые могут работать как листовальные и как промазочные, т. е. без фрикции и с фрикцией; профильные каландры для выпуска профилируемой ленты или полосы резиновой смеси и для нанесения рисунка; дублировочные каландры для получения многослойных заготовок; лабораторные каландры. В зависимости от числа валков каландры бывают двух-, трех-, четырех- и пятивалковые.

Листовальные каландры чаще всего бывают трех- и четырехвалковыми (рис. 5.1). Валки листовальных каландров вращаются с одинаковой скоростью. В зависимости от назначения и типа выпускаемых заготовок листовальные каландры иногда называют кордными и т. д.

Промазочные каландры обычно имеют три или четыре валка. Скорость вращения среднего валка промазочного каландра, в отличие от листовального, в 1,2-1,5 раза выше, чем скорость верхнего и нижнего валков. Вследствие разности скоростей валков происходит втирание резиновой смеси в ткань при прохождении ее в зазоре между средним и нижним или средним и верхним валками.

Универсальные каландры бывают трех- или четырехвалковыми. Они применяются в тех случаях, когда необходимо на одной машине проводить как листование резиновой смеси, так и промазку тканей. Для этих целей листовальные каландры снабжаются дополнительными устройствами, позволяющими переключать работу каландра с промазки ткани на обкладку и выпуск листовой резины.

Профильные каландры обычно имеют четыре валка, из которых выносной является профильным (диаметр его несколько меньше). Выносной валок может располагаться рядом с нижним валком. На рабочую поверхность профильного валка нанесен рисунок (на-

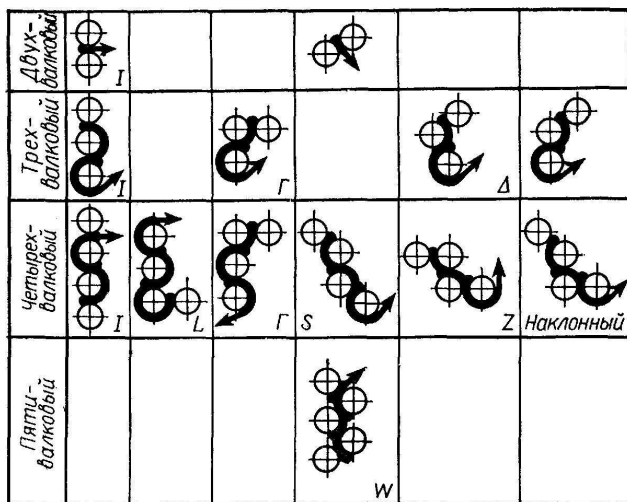


Рисунок 5.1 – Схема расположения валков каландра

пример, рисунок подошвы галоши и др.); в остальном устройство профильных каландров не отличается от устройства листовальных.

Дублировочные каландры обычно имеют два вала, вращающиеся с одинаковой скоростью. Дублирование может быть осуществлено и на трехвалковом каландре, снабженном специальным дублировочным роликом.

Лабораторные каландры бывают трех- или четырехвалковыми. На них можно производить как листование резиновых смесей, так и промазку тканей.

По характеристике давления валков и изменения зазора каландры делятся на две группы:

1. С постоянным зазором. При этом давление в зазоре является величиной переменной.
2. С переменным зазором. При этом давление в зазоре является величиной постоянной.

В первом случае положение осей валков, а следовательно, и величина зазора могут изменяться принудительно только при помощи специальной системы регулировки величины зазора. В процессе выполнения одной операции величина зазора остается постоянной. При втягивании в зазор заготовок различной толщины давление валков на материал изменяется, возрастая с увеличением степени обжатия.

Во втором случае в паре валков ось одного неподвижна, а ось второго имеет возможность перемещения (при сохранении параллельности расположения валков) за счет увеличения зазора (подвижных подшипников).

Давление валка на материал осуществляется при помощи грузов, пружин, гидравлических цилиндров и т. п. В этом случае величина зазора будет изменяться в процессе работы; реакция обрабатываемого материала на валки уравнивает опорные силы.

В соответствии с ГОСТ 11993-70 различные типы резинообрабатывающих каландров имеют следующую структуру условного обозначения: например, «Каландр 3-500-1250 ГОСТ 11993-70» - это трехвалковый каландр с диаметром валков 500 мм и длиной валков 1250 мм

5.2 Распорные усилия и фрикция

Фрикцией называется отношение окружной скорости заднего вала u_2 к окружной скорости переднего вала u_1 :

$$f = \frac{u_2}{u_1}. \quad (5.1)$$

Распорным усилием называется величина сил сопротивления деформации перерабатываемого материала, которые стремятся раздвинуть валки.

Величина распорного усилия при различных скоростях вращения двух валков, т. е. при наличии фрикции f , может быть определена формулой:

$$P_p^y = (1 + f) \cdot \mu_1 \cdot b \cdot R \left(\frac{u_1}{h_0} \right) \cdot F, \quad (5.2)$$

где μ_1 -показатель вязкости резиновой смеси; b - ширина рабочего участка валка; R - радиус валка; u_1 - скорость переднего валка; h_0 - зазор между валками; F - коэффициент.

5.3 Методы компенсации прогиба валков каландра

Под действием распорного усилия валки каландра прогибаются, в результате при цилиндрической форме валков толщина каландруемого изделия (листа или пленки) оказывается переменной по ширине.

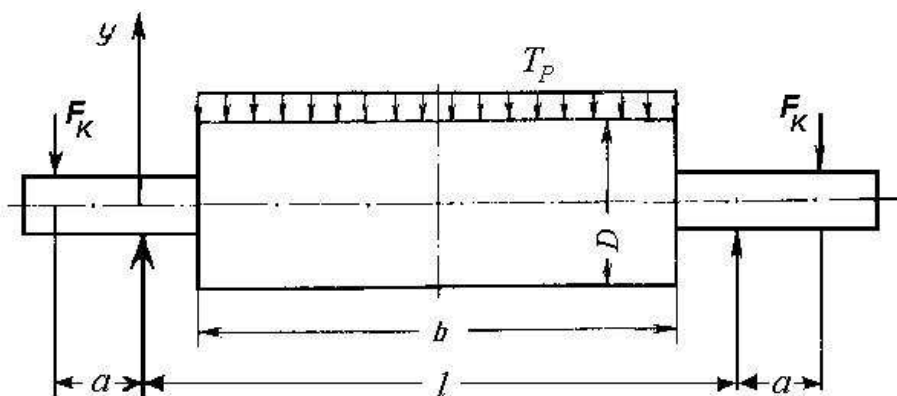


Рисунок 5.2 – Схема расположения координатных осей и нагрузок при расчете прогиба валков

Поскольку прогиб валков в центре максимален, толщина изделия в центре будет больше, чем на краях на величину этого прогиба (рис.5.2).

Располагая данными по величине распорного усилия, можно рассчитать величину максимального прогиба в центре валка:

$$\Delta h_{max} = \frac{T_p \cdot b \cdot (8 \cdot l^3 - 4 \cdot b \cdot l^2 + b^3)}{384 \cdot E \cdot I}; \quad (5.3)$$

где Δh_{max} - максимальный прогиб вала в центральной части; T_p - усилие, действующее на 1 см длины вала; b - ширина рабочего участка вала; l - расстояние между подшипниками валков; E - модуль упругости материала вала; I - полярный момент инерции сечения вала, z - расстояние от поперечной оси вала, до точки приложения распорного усилия.

Распределение прогиба по длине описывается уравнением:

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_{max}} = \frac{8 \cdot z \cdot b \cdot (3 \cdot l^2 - 4 \cdot z^2 + b^2) + (2 \cdot z + b - l)}{(8 \cdot l^3 - 4 \cdot b \cdot l^2 + b^3) \cdot b}. \quad (5.4)$$

Фактическое изменение профиля поперечного сечения зазора равно удвоенной величине прогиба вала.

Для получения изделия с высокой степенью равномерности необходимо обеспечить полную компенсацию прогиба валков. Для этого применяют три основных метода, представленных на рисунке 5.3:

- бомбировка валков (рис. 5.3, а);
- перекрещивание валков (рис. 5.3, б);
- контризгиб валков (рис. 5.3, в).

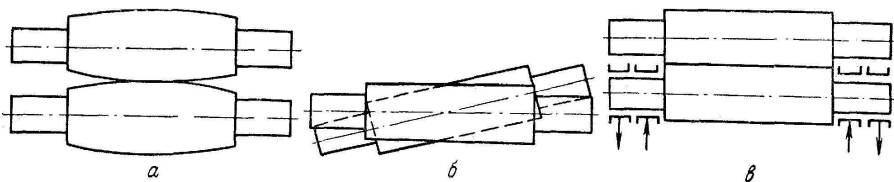


Рисунок 5.3 – Схема методов компенсации: а — бомбировка; б — перекрещивание (вид сверху); в — контризгиб

Бомбировка валков состоит в том, что внешнему калибрующему валку каландра придают бочкообразную форму. Диаметр средней части такого вала делают несколько большим, чем на его концах, а профиль поверхности выполняют по параболе.

Применение бомбировки позволяет полностью скомпенсировать прогиб валка только для одного определенного значения распорного усилия, соответствующего для каждого материала определенным значениям параметров процесса (h_0, U, T) . Изменение любого из этих параметров, и прежде всего толщины каландруемого изделия, сопровождается изменением распорного усилия и, следовательно, изменением прогиба валка. Поэтому одна бомбировка никогда не может обеспечить полной компенсации прогиба валка при всех рабочих режимах.

Перекрещивание валков состоит в том, что внешний калибрующий валок поворачивают в горизонтальной плоскости вокруг вертикальной оси, проходящей через середину валка. Вследствие этого поворота зазор на краях валка оказывается больше, чем в середине. Изменение зазора между валками Δy , достигаемое при перекрещивании, можно определить из выражения:

$$\Delta y = \left[\frac{4 \cdot C_1^2 \cdot (l - 2 \cdot z)^2}{l^2} \right]^{\frac{1}{2}} - D, \quad (5.5)$$

где C_1 - горизонтальное смещение центра подшипника и валка (остальные обозначения - см. рис. 5.2).

Уравнение 5.5 - это уравнение равнобокой гиперболы. Сопоставление его с уравнением 5.3, описывающим линию прогиба валка под действием распорного усилия, показывает, что метод перекрещивания не обеспечивает полной компенсации прогиба по всей длине валка. Даже если подобрать величину перекрещивания так, чтобы полностью скомпенсировать прогиб в центре валка ($\Delta h_{max} = \Delta y(l/2)$), то и в этом случае сечение каландруемого листа не будет иметь правильной прямоугольной формы. О достигаемой при этом степени компенсации можно судить по данным, приведенным на рис. 5.4.

Несмотря на неполноту компенсации, преимущество метода перекрещивания очевидно, поскольку с помощью этого метода можно изменять величину перекрещивания и подбирать таким образом нужную величину компенсации в зависимости от свойств материала и толщины пленки. Расположение валков каландра оказывает суще-

ственное влияние на величину распорного усилия и, следовательно, на величину фактического прогиба валков.

Контризгиб валков состоит в том, что к концам внешнего калибрующего валка прикладываются усилия, создающие изгибающий момент, противоположный по знаку изгибающему моменту, возникающему под действием распорного усилия. Изменения профиля зазора, возникающие в результате контризгиба, описываются выражением:

$$\Delta y_F = \frac{F_K \cdot a}{2 \cdot E \cdot l} (z^2 - l \cdot z). \quad (5.6)$$

Если подобрать величину силы F_K так, чтобы полностью компенсировать прогиб в середине валка, то, как и при перекрещивании, сечение каландруемого листа не будет иметь правильной прямоугольной формы (см. рис. 5.4). Интересно, что степень компенсации, достигаемая при контризгибе валков, мало отличается от компенсации, достигаемой за счет перекрещивания валков.

Большинство современных каландров оснащается как бомбированными валками, так и устройствами для перекрещивания или контризгиба валков. Комбинируя эти методы, удается добиться компенсаций прогиба, при которой максимальные отклонения толщины пленки от номинального значения не превышают 1-2 мкм.

Одной из часто встречающихся на практике задач является определение максимальной гарантированной точности профиля, которую можно обеспечить при каландровании тонких пленок. Располагая данными о реологических свойствах материала, а также сведениями о температурном и скоростном режиме, можно по уравнению 5.3 рассчитать величину максимального прогиба. Затем подбирается величина перекрещивания, причем смещение валков рассчитывается так, чтобы перемещение на краю численно равнялось удвоенному прогибу валка (см. уравнение 5.5).

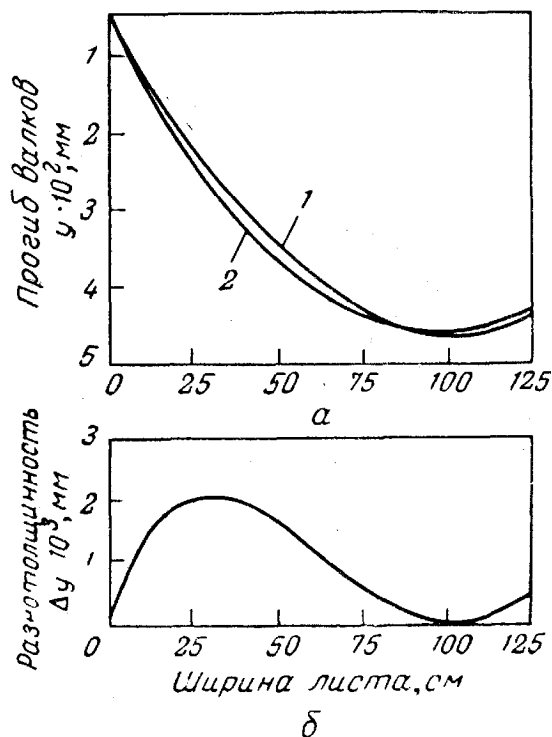


Рисунок 5.4 – Распределение отклонений по ширине листа: а – влияние распорного усилия и методов компенсации на форму калибрующего зазора (1 – фактическое распределение прогиба валков; 2 – изменение профиля зазора в результате перекрещивания и контризгиба); б – продольное распределение разности между корректирующей кривой и фактическим прогибом, которое характеризует окончательную разнотолщинность изделия

5.4 Каландровый эффект

При каландровании, особенно при листовании, наблюдается так называемый **каландровый эффект** – анизотропия свойств (неоднородность) резиновой смеси.

Под влиянием внешних сил ориентированное положение в процессе листования принимают не только макромолекулы, но и отдельные частицы ингредиентов, имеющие вытянутую или пластинчатую форму. Вследствие этого резиновая смесь становится анизотропной, ее механические свойства в значительной степени зависят от направления приложения внешних сил. Неоднородность механических свойств каландрованного листа выражается в том, что прочность вулканизата в продольном направлении оказывается больше, а относительное удлинение меньше, чем в направлении, перпендикулярном к каландрованию. Раздир в продольном направлении происходит легче, чем в перпендикулярном направлении. Неоднородность механических свойств приводит к неравномерной вытяжке и ускоренному износу резиновых изделий.

Каландровый эффект полностью нельзя устранить, но можно значительно уменьшить, если исключить применение анизотропных наполнителей, т. е. наполнителей с пластинчатой или вытянутой (игольчатой) формой частиц (оксид магния, каолин, оксид цинка, волокнистые наполнители). Кроме того, каландровый эффект значительно понижается при выполнении следующих технологических приемов:

- применении возможно более высоких температур каландрования;
- выдержке каландрованных полуфабрикатов в свободном состоянии в течение нескольких часов при температуре 50-60°C;
- закатке полуфабрикатов без натяжения.
- снижения скорости каландрования.

При продолжительном воздействии повышенных температур вследствие более интенсивного теплового движения дезориентация молекулярных звеньев происходит полнее и каландровый эффект уменьшается.

5.5 Тепловой режим работы каландра. Системы охлаждения и нагрева валков

Тепловой режим работы каландра несколько иной, чем у вальцов. Здесь вследствие однократного прохождения материала через зазор массовая производительность велика и количество уносимой смесью теплоты также велико. С другой стороны, тепловыделение за счет работы деформации резиновой смеси на каландре меньше, чем на вальцах. Кроме того, температура поверхности валков и смеси на каландре больше, чем на вальцах, что приводит к повышенной теплоотдаче в окружающую среду. Поэтому каландрование, в отличие от вальцевания, часто требует подвода теплоты к рабочим поверхностям валков.

В старых конструкциях каландров применяется система охлаждения и подогрева путем подачи воды или насыщенного пара во внутреннюю полость валков (рис. 5.5).

Основные недостатки старой системы охлаждения:

1. неравномерность температуры по длине рабочей части валка;
2. малый коэффициент теплоотдачи, особенно при охлаждении;
3. отсутствие возможности регулирования температуры теплоносителя и хладагента.

В старых конструкциях каландров разность температуры поверхности валка на краях бочки валка и в ее середине достигает 5-10 °С. Для устранения этой неравномерности температуры на некоторых конструкциях применяется электрообогрев краев бочки валка различными способами.

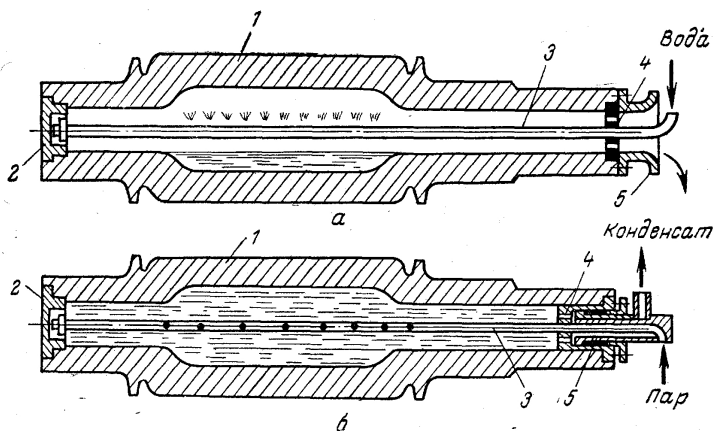


Рисунок 5.5 – Валок каландра: а – охлаждаемый валок (1 – валок; 2 – заглушка; 3 – трубка подвода охлаждающей воды; 4 – опора; 5 – сливная воронка); б – обогреваемый валок (1 – валок; 2 – заглушка; 3 – труба подачи пара; 4 – уплотнение; 5 – канал для слива конденсата)

Проблема получения равномерной температуры по поверхности рабочей части валка может быть решена применением новой системы охлаждения и подогрева валков. Теплообмен в новой системе (иногда её называют система Барко), представленной на рисунке 5.6 – осуществляется посредством подачи теплоносителя через периферийно расположенный ряд отверстий (диаметром 16-20 мм при диаметре валка 700 мм) параллельно образующей валка в непосредственной близости (около 50 мм) к рабочей поверхности. Центральная полость служит в таких валках только для подвода и отвода теплоносителя.

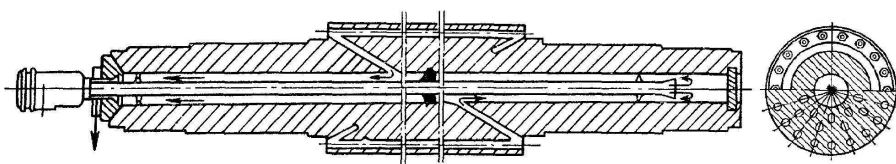


Рисунок 5.6 – Валок с периферийной системой термостатирования

Каждый валок имеет индивидуальную систему кондиционированной воды (нагретой или охлажденной до определенной температуры). Если требуется подогреть валок, то включается подогреватель, при охлаждении включается холодильник.

В этом случае легко достигается высокая точность и однородность температуры валков каландра и возможность автоматического регулирования температуры валков.

5.6 Теоретический анализ процесса каландрования

Для правильного отображения поведения перерабатываемого материала в процессе переработки и расчета искомых величин необходимо выбрать такую реологическую модель, которая может с достаточной степенью точности описать его деформационные свойства.

Разработкой, исследованиями и выбором реологических уравнений занимается реология - наука о деформации и текучести материалов. Решение исходной системы дифференциальных уравнений (см. ниже) дает возможность определить величины удельных давлений, напряжений сдвига, температур материала в области деформации, а также значения технологических и энергосиловых характеристик процесса. Для построения математической модели в неизотермическом приближении при помощи системы уравнений принимаем следующие допущения и предположения.

Для построения математической модели в неизотермическом приближении при помощи системы уравнений принимаем следующие допущения и предположения:

1. Рассматривается процесс ламинарного течения неньютоновской жидкости между двумя цилиндрами равного радиуса, вращающимися с одинаковой по величине скоростью навстречу друг другу.
2. Жидкость несжимаема, а поэтому

$$\nabla v = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \quad (5.7)$$

3. Движение жидкости - установившееся, то есть все производные по времени равны нулю: $\frac{d}{dt} = 0$.
4. Движение плоскопараллельное в плоскости, следовательно, все производные по z равны нулю: $\frac{d}{dz} = 0$.
5. Массовыми силами ввиду их малости можно пренебречь:

$$g_x = g_y = g_z = 0. \quad (5.8)$$

6. Установившийся характер течения материала в области деформации позволяет пренебречь инерционными членами в уравнении движения.

7. На границе раздела жидкость - поверхность цилиндра выполняются условия прилипания.
8. Рассматривается область деформации с относительно малым запасом и малым углом захвата (до $\alpha = 20^\circ$). В этом случае траектория движения частиц материала близка к линии $y = const$, а следовательно, $u_x \gg u_y$ и компонентой скорости u_y можно пренебречь. Расчет ведется только в положительных значениях скорости. Поскольку движение материала - установившееся, а градиенты скорости вдоль координатных осей малы, то величинами $\frac{\partial v_x}{\partial x}$ и $\frac{\partial v_y}{\partial y}$ можно пренебречь.
9. Так как длина области деформации намного больше ее толщины (зазор между цилиндрами), то считаем, что:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \gg \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}. \quad (5.9)$$

Физическое содержание этого допущения заключается в том, что перенос теплоты в направлении течения в результате процесса теплопроводности можно не принимать во внимание по сравнению с переносом конвекции.

Используя эти допущения составляют систему дифференциальных уравнений, описывающих течение.

В ряде случаев для описания процесса переработки полимерных материалов на валковых машинах используется так называемая безразмерная координатная сетка Гаскелла, которая при малых значениях величины запаса перерабатываемого материала приближается к прямоугольной системе координат и при соответствующих допущениях приводит к существенным упрощениям решения. Система уравнений в безразмерных координатах Гаскелла имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_0^1 \bar{v} \partial \eta = \bar{u} \frac{h_1}{h}; \\ \frac{\partial \tau}{\partial \eta} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot R \cdot h_0}} \frac{\partial p}{\partial \zeta}; \\ \tau = \mu_1 \left| \frac{\partial v}{\partial \eta} \right|^{n-1} \frac{\partial v}{\partial \eta}; \\ \frac{\partial T}{\partial \zeta} = \frac{\lambda \sqrt{2 R h_0}}{\rho \cdot c_p \cdot h^2 \cdot v} \frac{\partial^2 T}{\partial \eta^2} + \frac{A \sqrt{2 R h_0}}{\rho \cdot c_p \cdot h^2 \cdot v} T \frac{\partial v}{\partial \eta}. \end{array} \right.$$

где h_1 - половина толщины листа в сечении максимального давления области деформации; $\zeta = \frac{x}{\sqrt{2 R h_0}}$; $\eta = y/h$; $n = n_0 + n_1(T - T_0)$.

Решение системы дифференциальных уравнений дает возможность разрешить следующие задачи:

1. определить энергосиловые характеристики процесса листования (каландрования) полимерных систем с учетом изменения их свойств в зависимости от температуры, установить закономерности, связывающие энергосиловые характеристики с тепловыми процессами при деформировании;
2. исследовать зависимость тепловых процессов в области деформации от технологических параметров течения и свойств материала;
3. создать метод расчета полей температур в области деформации;
4. осуществить обоснованный расчет основных составляющих теплового баланса процессов.

Исходя из решений системы дифференциальных уравнений можно построить эпюры изменения скорости движения, удельного давления и напряжений сдвига в области деформации.

На рисунке 5.7 представлены эпюры изменения скоростей движения, давления и напряжений сдвига в области деформации.

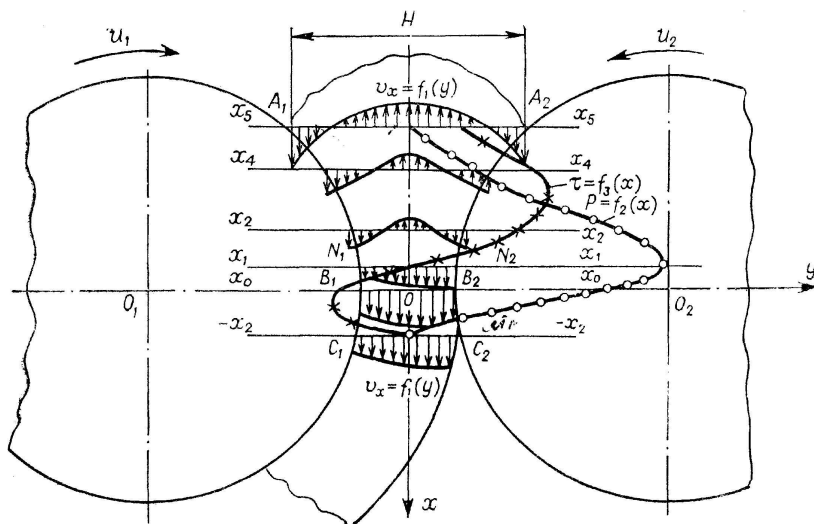


Рисунок 5.7 – Эпюры изменения скорости движения, удельного давления и напряжений сдвига в области деформации

Зоной отставания (рис. 5.7) называют часть $A_1N_1N_2A_2$ области деформации с вращающимся запасом. В зоне отставания на поверхности каждого из двух валков имеется слой резиновой смеси, скорость движения частиц в котором постепенно уменьшается по мере удаления от поверхности соответствующего валка к центральной оси области деформации (ось Ox). На некотором расстоянии (по оси Ox) от входа резиновой смеси в область деформации эти слои сталкиваются, и здесь часть смеси, не проходящая в зазор между валками, выталкивается обратно из межвалкового «клина» и образует так называемый вращающийся запас (противоток) смеси. При образовании вращающегося запаса (противотока) в области деформации создается так называемое турбулентное ядро, в котором скорость движения частиц может иметь обратное направление по отношению к основному направлению движения смеси в зазор. Схема эпюр скоростей движения материала в различных сечениях области деформации представлена на рисунке 5.7.

Слои смеси, непосредственно прилегающие к поверхностям рабочих валков, затягиваются в зазор. В области деформации на границах раздела прямых и обратных потоков, очевидно, имеются очаги и с нулевыми относительными скоростями. На некотором расстоянии (по оси $0x$) от входа в область деформации потоки смеси, увлекаемые рабочими валками, сливаются в общий поток, скорость движения которого равна средней скорости движения (вращения) поверхностей рабочих валков. Это так называемое нейтральное сечение (N_1N_2), в котором кривая изменения удельного давления в области деформации достигает своего максимального значения, а кривая изменения напряжения сдвига проходит через нулевое значение (рис. 5.7). Нейтральное сечение при переработке резиновых смесей на вальцах находится примерно на расстоянии $(1/5-1/7) \cdot a$ от плоскости, проходящей через оси вращения рабочих валков (a - расстояние от плоскости, проходящей через оси вращения валков до верхней точки соприкосновения резиновой смеси с поверхностью одного из валков). Положение нейтрального сечения может изменяться в зависимости от свойств материала, конструкции вальцев, величины запаса смеси, зазора между валками и т. д.

В силу того, что в нейтральном сечении области деформации давление смеси достигает своего максимального значения, а новые порции резиновой смеси продолжают поступать по направлению от входа к выходу, смесь стремится быстрее покинуть зону высокого давления и поступает в зону опережения.

Зоной опережения называют выходную часть области деформации, ограниченную $N_1N_2B_2C_2C_1B_1$ (рис. 5.7). В зоне опережения скорость движения частиц смеси, находящихся в средней ее части, имеет более высокое значение, чем непосредственно у поверхности валков. Здесь поверхности валков создают некоторое тормозящее воздействие на поток смеси. В зоне опережения удельное давление смеси по направлению от нейтрального сечения к выходному постепенно уменьшается от максимального значения до атмосферного давления. В зазоре (сечение x_0x_0) скорость движения частиц смеси имеет максимальное значение в середине потока с постепен-

ным уменьшением по направлениям от середины потока к поверхностям рабочих валков. По выходе из области деформации (сечение C_1C_2) лист смеси остается прилипшим к поверхности переднего валка, имеющего как правило меньшую скорость вращения, более высокую температуру, лучшее состояние поверхности, и отрывается от поверхности заднего валка, имеющего большую скорость. Далее лист смеси, вращаясь вместе с поверхностью переднего валка, опять поступает в область деформации, и процесс обработки смеси может повторяться до тех пор, пока последняя не будет срезана (снята) с поверхности переднего валка.

В листе резиновой смеси после выхода из области деформации имеются остаточные напряжения, которые благодаря высокоэластическим свойствам материала постепенно выравниваются (происходит релаксация напряжений), и толщина листа несколько увеличивается за счет сокращения других размеров.

5.7 Температурное поле в каландрующем зазоре

Типичный пример рассчитанного температурного поля для каландрующего зазора лабораторного каландра представлен на рис. 5.8. Особенностью профиля температур является наличие трех экстремумов - двух максимумов и одного минимума. Оба максимума располагаются в непосредственной близости от поверхности валков, а минимум - в центре зазора. Такая форма температурного поля объясняется тем, что величина энергии диссипации достигает максимального значения на поверхности листа, а в центре тепловыделение отсутствует. В результате теплопроводности часть тепла отводится к валкам, а максимум температуры смещается под поверхность листа. Таким образом, теплопроводность играет существенную роль только в непосредственной близости от поверхности валков и проявляется в некотором выравнивании температурного поля. По мере продвижения полимера вдоль зазора максимумы температур вследствие процесса теплопроводности смещаются в глубь листа, а в центре наблюдается незначительное повышение температуры.

Возрастание температуры в центре листа, как правило, не превышает 1-2°C. Наиболее интенсивный разогрев материала происходит на начальном участке области деформации (рис. 5.8).

Максимального значения температура достигает перед сечением максимального давления. Затем температура несколько снижается и остается в дальнейшем примерно на одном уровне. Это объясняется отсутствием тепловыделений в сечении максимального давления (напряжения сдвига равны нулю) и выравниванием температурного поля вследствие теплопроводности. В основной массе каландруемого материала профиль температурного поля определяется процессом конвективного переноса тепла.

Неравномерный характер распределения температуры следует учитывать при выборе режимов каландрования термочувствительных полимеров (например, склонных к подвулканизации резиновых смесей). Расчетные и экспериментальные данные показывают, что

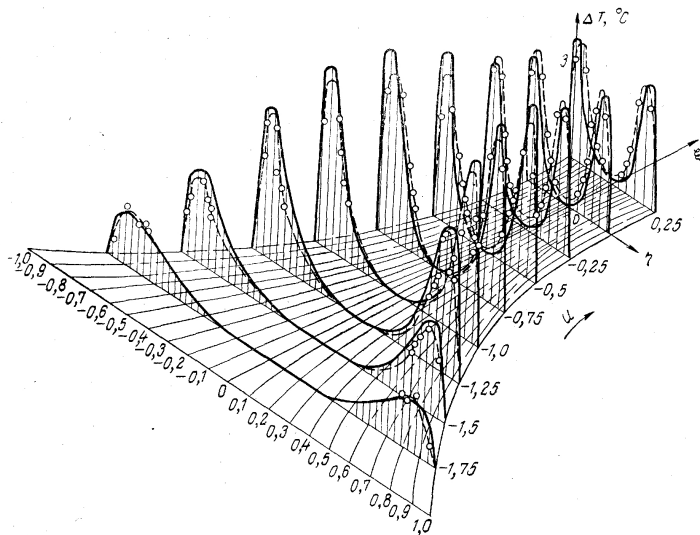


Рисунок 5.8 – Диаграмма, иллюстрирующая результаты расчета температурного поля в зоне деформации каландрующего зазора лабораторного каландра

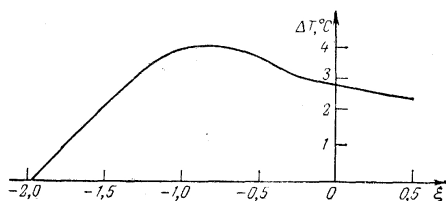


Рисунок 5.9 – Зависимость приращения температуры в зоне деформации каландрующего зазора лабораторного каландра

локальные приросты температуры в сечении каландруемого листа при высоких скоростях каландрования холодных смесей могут достигать нескольких десятков градусов.

Очевидно, что именно локальный разогрев является причиной таких видов наблюдающегося при каландровании брака, как пористость и пузыри, являющиеся следствием подвулканизации резиновых смесей или термодеструкции и лимитирующие максимальную скорость каландрования.

5.8 Производительность каландров

В случае обработки резиновой смеси, обладающей высокоэластичными свойствами при определении производительности следует учитывать коэффициент опережения. Как было показано ранее, повав в межвалковое пространство, обрабатываемый материал сначала поступает в зону отставания, а затем в зону опережения. В момент выхода материала из зазора его средняя скорость $u_{\text{Л}}$, больше окружной скорости u вращения валков. Это явление называется опережением и характеризуется коэффициентом опережения:

$$\xi = \frac{u_{\text{Л}}}{u}; \quad u_{\text{Л}} = \xi \cdot u. \quad (5.10)$$

Величина опережения S определяется уравнением:

$$S = \frac{u_{\text{Л}} - u}{u} = \xi - 1. \quad (5.11)$$

Таким образом, производительность каландра G (в кг/с) в случае однократного прохождения материала через калибрующий зазор может быть определена уравнением:

$$G = \xi \cdot u \cdot b \cdot h \cdot \rho \cdot \varphi; \quad (5.12)$$

где ξ - коэффициент опережения; u - окружная скорость выпускающего валка, м/с; b - ширина выходящей ленты материала, м; h -

величина зазора между валками, м; ρ - плотность материала, кг/м³; φ - коэффициент использования машины.

Величина коэффициента опережения зависит от физико-химических свойств материала, его температуры, величины зазора, скорости и т. д. Среднее значение величины коэффициента опережения иногда принимают равным 1,1.

5.9 Контрольно-измерительные и регулирующие приборы

Для контроля и регулирования работы каландра необходимы приборы:

1. для измерения температуры валковых подшипников поверхности бочки валков и температуры обрабатываемого материала;
2. для измерения калибра корда, ткани и резиновой смеси;
3. для определения производительности каландра - счетчики метража;
4. расходомеры на пар и воду, маслоуказатели;
5. устройства для ширения, центрирования и натяжения корда и ткани и др.

В настоящее время для измерения калибра применяются калибромеры, измеряющие не только калибр, но и вес единицы площади обрезиненного корда или его резиносодержание. Эти приборы спроектированы таким образом, что являются не только измерительными, но и регулируемыми. Они поддерживают нужный оптимальный калибр материала. Подобный автоматический прибор для регулирования работы каландра заблокирован с системой контроля и измерения температурного режима работы каландра, а также с системой выбора оптимального значения бомбировки валков каландра. Счетно-решающие устройства устанавливаются в настоящее время

на прокатных тонколистовых станах в металлургической промышленности и на каландрах.

Измерение калибра и регулировка зазора на современных каландрах в поточных автоматических линиях производится автоматически.

При одностороннем обрезаивании корда на трехвалковом каландре можно измерять и регулировать калибр β -лучевым калибромером, а при двухстороннем обрезаивании на Z-образном четырехвалковом каландре производится только регистрация калибра. Здесь измеряется количество резины на верхней и нижней обкладке вместе. На Z-образном каландре трудно автоматически регулировать оба зазора между валками. Для облегчения работы по накладке резиновых смесей нужных калибров Z-образный каландр иногда оснащается четырьмя электромеханическими калибромерами, установленными по одному на каждой стороне двух калибрующих валков. Эти калибромеры измеряют толщину резиновой смеси на валке. На трехвалковых каландрах осуществляется более точное измерение и автоматическое регулирование калибра и веса 1 пог. м кордного полотна, обрезанного с одной стороны.

Таким образом, в настоящее время считают, что для двухстороннего обрезаивания корда целесообразнее использовать два трехвалковых каландра, установленных последовательно, чем один четырехвалковый. Существующие калибромеры для измерения калибра листа по принципу действия можно разделить на механические, пневматические, индукционные, изотопные, емкостные.

Механические калибромеры просты по конструкции, их кинематическая схема состоит из рычажной зубчатой передачи. Однако из-за большого количества люфтов, отсутствия демпфирования, а также непрочности конструкции они быстро теряют регулировку, их трущиеся поверхности быстро изнашиваются, а при незначительных ударах при заправке и по другим причинам они часто выходят из строя. Поэтому механические калибромеры не получили широкого распространения.

Пневматические калибромеры. Одной из разновидностей таких калибромеров является калибромер конструкции НИИРП, который работает по принципу «сопло - заслонка» и указывает отклонение толщины листа от заданного калибра. Данная конструкция калибромера удовлетворяет технологическим и эксплуатационным требованиям, но для нее характерны некоторые недостатки. Калибромер имеет сравнительно большое число люфтов в осях рычажной системы (около 10), а также трущиеся поверхности (заслонка, поршень, шток). Наличие рычажной системы приводит к недостаточной механической прочности при сотрясениях и ударах. По этой причине данный калибромер не нашел широкого распространения в промышленности.

Принцип действия бесконтактного пневматического калибромера конструкции НИИР, измеряющего отклонение резинового листа от заданного калибра, основывается на том, что давление воздуха в камере пневматической головки зависит от расстояния (кольцевого зазора) между соплом и резиновым полотном. Несмотря на ряд недостатков, этот тип калибромера после соответствующей доработки может найти применение в промышленности.

Изотопные калибромеры хорошо зарекомендовали себя в других отраслях народного хозяйства, особенно при прокатке листового металла. В резиновой промышленности они проходят стадию экспериментальной проверки. Исследования НИИР показали, что изотопные калибромеры могут быть применены для измерения толщины материалов, однотипных по составу. В противном случае калибромер не дает точных показаний.

Индукционные калибромеры. Принцип действия заключается в измерении ЭДС электромагнитной индукции возникающей при движении магнитного сердечника внутри катушки. Чем выше изменение ЭДС, тем выше толщина материала.

Емкостные калибромеры. Регулировка калибра накладываемой на корд резины осуществляется бесконтактным способом при помощи бета - лучевых калибромеров, устанавливаемых в потоке каландровых линий. Устройство бета-лучевого калибромера основано

на использовании бета-излучения искусственного или естественного радиоактивного вещества.

В разреженной газовой среде эти лучи производят ионизацию, вызывая электрический сигнал, мощность которого зависит от количества попавших бета-частиц. Количество прошедших через материал частиц является прямой функцией веса единицы площади этого материала и обратной функцией его атомного веса. Способность лучей вызывать электрические сигналы в газовом уловителе (ионизационной камере) обеспечивает возможность регулирования процесса путем передачи электрического сигнала к токоприемникам без преобразования его в другие виды энергии.

Прибор калибруется в единицах веса на единицу площади. Калибромер состоит из двух измерительных головок, расположенных на С-образных скобах с каждой стороны кордного полотна. Источником радиоактивного излучения является ^{90}Sr , который помещается в верхней части, а в нижней части расположена ионизационная камера. Ткань проходит через щель в 50 мм. Регистрация и регулирование калибра производится следующим образом. Электрический ток, образующийся в ионизационной камере под действием бета-лучей, усиливается в электронных усилителях, сравнивается с эталонным, и разностное значение передается регистрирующему прибору и электродвигателям, управляющим зазорами валков каландра. Отклонение показаний приборов от эталонных (полученных в стандартных условиях при заданном калибре для заданной смеси) показывает полученный калибр, а работа реверсивных электродвигателей каландра автоматически исправляет это отклонение. На заводах фирмы «Континенталь» каландрование корда ведется с точностью (по весу обрезиненного корда) до ± 20 г/м², а на заводах фирмы «Фульда» - до ± 30 г/м².

В результате сравнения существующих видов калибромеров можно сделать вывод, что в резиновой промышленности наиболее целесообразно в настоящее время применять индукционные контактные датчики как наиболее простые по конструкции и надежные в работе. Усилие нажатия датчика на поверхность полотна резино-

вой смеси должно устанавливаться из расчета 2,0-5,0 Н/см. Датчик должен обладать значительной механической прочностью и иметь минимальное число осей рычагов и т.д.

Калиброммер должен измерять отклонение толщины от заданного калибра, а не абсолютную величину толщины листа. Корректирующее устройство, необходимое для настройки калиброммера на заданный калибр, должно помещаться отдельно от датчика, на месте установки шкафа с измерительной аппаратурой.

Глава 6

Механические свойства каучуков и резин

При подготовке главы использовались источники [26–28].

6.1 Эластические свойства резины

Высокоэластическое состояние – это такое физическое состояние, находясь в котором полимер способен к очень большим обратимым деформациям, происходящим под влиянием небольших нагрузок. Это состояние присуще только полимерам и только в определенных условиях.

Температурный интервал, соответствующий высокоэластическому состоянию (см. рис. 6.1 и 6.2), расположен у линейных полимеров между температурой стеклования T_c и температурой текучести T_T , а у сетчатых – между температурой стеклования T_c и температурой термического разложения. Плотность упаковки макромолекул в высокоэластическом состоянии несколько ниже, чем в стеклообразном, но тоже достаточно высока.

Сжимаемость полимеров в этом состоянии ниже, чем у жидкостей, но выше, чем у твердых тел. Для высокоэластического состояния характерен ближний порядок во взаимном расположении мак-

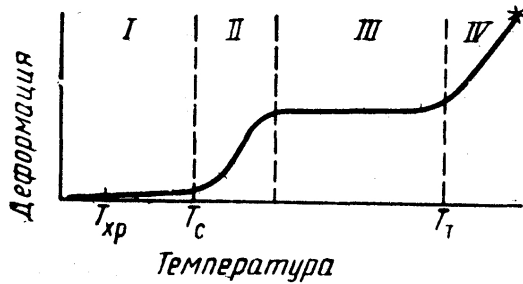


Рисунок 6.1 – Термомеханическая кривая аморфного полимера: I – область стеклообразного состояния; II – переходная область; III – область высокоэластического состояния; IV – область вязкотекучего состояния; $T_{хр}$ – температура хрупкости; T_c – температура стеклования; T_T – температура текучести; звездочкой отмечена точка начала термодеструкции

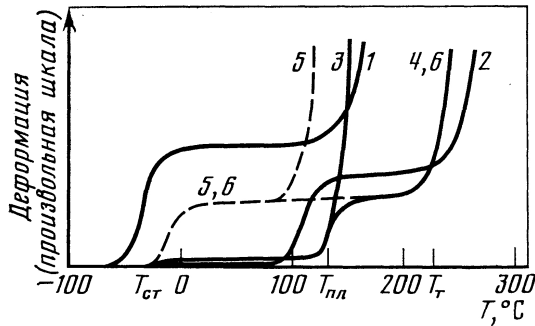


Рисунок 6.2 – Термомеханические кривые разных типов полимеров: 1,2 – аморфные полимеры; 3,4 – кристаллические полимеры; 5,6 – переохлажденные кристаллические полимеры

ромолекул, но существуют надмолекулярные образования различной степени упорядоченности.

Для полимеров стеклованием называют переход из высокоэластического или вязкотекучего состояния в стеклообразное. При снижении температуры время релаксации увеличивается и при достаточно низкой температуре становится настолько большим, что равновесное состояние полимера, соответствующее данной температуре, практически не может быть достигнуто, полимер переходит в стеклообразное состояние.

Температура стеклования полимеров определяется, по существу, всеми параметрами структуры макромолекулы, которые влияют на кинетическую гибкость макромолекулы и формирование флуктуационной сетки, а следовательно на T_c . Все структурные изменения, приводящие к росту гибкости макромолекулы, как правило, способствуют снижению T_c . Чем более развита флуктуационная сетка в полимере, тем выше его T_c .

На T_c влияет наличие больших по размеру заместителей, которые затрудняют вращение звеньев, от чего гибкость цепей практически не проявляется при комнатной температуре. В сополимерах бутадиена и стирола, например, T_c повышается по мере увеличения числа фенильных ядер в цепи.

Наличие фенильного и метильного заместителей при одном и том же атоме углерода приводит к еще большим пространственным затруднениям и повышению T_c . Так, поли- α -метилстирол имеет более высокую T_c , чем полистирол.

Неполярные полимеры обладают высокой кинетической гибкостью цепи, и, поскольку потенциальный барьер вращения не велик, гибкость цепи сохраняется вплоть до очень низких температур, а флуктуационная сетка развита слабо, поэтому неполярные полимеры с гибкими цепями характеризуются низкими T_c .

Наличие полярных групп увеличивает межмолекулярное взаимодействие и повышает T_c . Разветвленность и наличие швиков также влияет на T_c . Температура стеклования сдвигается в сторону более высоких температур.

Пластификаторы снижают межмолекулярное взаимодействие, что приводит к сдвигу T_c в области меньших значений.

В полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, наблюдается высокая подвижность всех составляющих частей макромолекулы: атомов, групп, звеньев, сегментов. Макромолекулы обычно находятся в конформации статистического клубка, что характерно для гибких полимеров, относящиеся к классу эластомеров. Под влиянием внешних воздействий макромолекулы полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, легко изменяют конформацию за счет заторможенного вращения звеньев вокруг одинарных связей.

Высокая подвижность структурных элементов в высокоэластическом состоянии обуславливает легкость их перехода в равновесное состояние (структурная релаксация)

Особенности высокоэластического состояния полимеров отражаются на их механических свойствах. Для полимеров в этом состоянии характерны высокая податливость, низкий модуль упругости и его увеличение с повышением температуры.

6.2 Сеточная теория высокоэластичности

Закономерности эластической деформации реальных полимерных систем значительно сложнее, чем идеального каучука.

В основе кинетической теории высокоэластичности лежит расчет энтропии идеальной полимерной сетки гибких цепей в исходном равновесном состоянии, и после достижения определенной равновесной деформации, что позволило связать упругость образца со свойствами составляющих его макромолекул. Математический аппарат теории основан на следующих допущениях:

1. цепи, образующие сетку, имеют одинаковую контурную длину, т.е. молекулярная масса всех цепей сетки M_c одинакова;
2. энтропия системы равна сумме энтропий отдельных цепей сетки;

3. в исходном состоянии цепи сетки характеризуются невозмущенными размерами, и распределение расстояний между концами цепей описывается функцией Гаусса;
4. объем материала при деформировании не меняется;
5. изменения в проекциях векторов, соединяющего концы цепи сетки, пропорциональны изменениям соответствующих размеров деформируемого образца (принцип аффинности деформаций);
6. процесс деформирования изотермический.

Вычисляя энтропию образца как сумму энтропий всех N входящих в него отдельных отрезков цепей и находя разность между энтропией деформированного и недеформированного образца, получают выражение для работы деформации, или упругого потенциала, в виде

$$W = \frac{1}{2} N \cdot k \cdot T \cdot (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (6.1)$$

$$G = N \cdot k \cdot T \quad (6.2)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ - степень деформации в трёх взаимно перпендикулярных направлениях ($\lambda = L/L_0$, здесь L_0, L - линейные размеры образца до и после деформации); G - модуль сдвига; k - постоянная Больцмана

Для случая одноосной деформации растяжения или сжатия из выражения 6.1 вытекает следующая зависимость между напряжением f , отнесённым к сечению недеформированного образца, и λ :

$$f = E \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (6.3)$$

Для деформации, протекающей без изменения объёма, модуль сдвига связан с модулем растяжения E выражением $E = 3G$.

6.3 Релаксация напряжения при растяжении и сжатии, ее значение при эксплуатации полимеров

Способность полимерных цепей к конформационным превращениям и другим видам молекулярного движения приводит к тому, что в стационарных условиях система находится во флуктуационном равновесии. Любое изменение внешних условий нарушает это равновесие, и в полимерном теле начинаются процессы перестройки, продолжающиеся до тех пор, пока не установится новое равновесное состояние. Подобные процессы, вызванные тепловым движением кинетических единиц, получили название релаксационных, и их скорость характеризуется временем релаксации τ . В статических условиях релаксационные процессы в высокоэластических полимерах можно рассмотреть в двух вариантах. Если образец мгновенно доведен до какого-то значения деформации ε , и затем она поддерживается постоянной ($\varepsilon = const$), то в результате перестройки структуры происходит постепенное падение напряжения в материале, т.е. наблюдается релаксация напряжения.

В полимере линейного строения макромолекулы связаны только флуктуационной сеткой физических узлов. В условиях действия внешнего напряжения распад отдельных узлов сетки делает возможным перемещение макромолекул друг относительно друга, и возникновение новых узлов сетки происходит уже между менее напряженными цепями. Вследствие подобных актов перестройки напряжение постепенно снижается и в пределе стремится к нулю (рис. 6.3, кривая 1).

Изменение напряжения во времени описывается уравнением Максвелла:

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp(-t/\tau) \quad (6.4)$$

где σ_0 - напряжение в начальный момент процесса.

В эластомерах сетчатого строения процессы физической релаксации не могут нарушить систему межмолекулярных химических

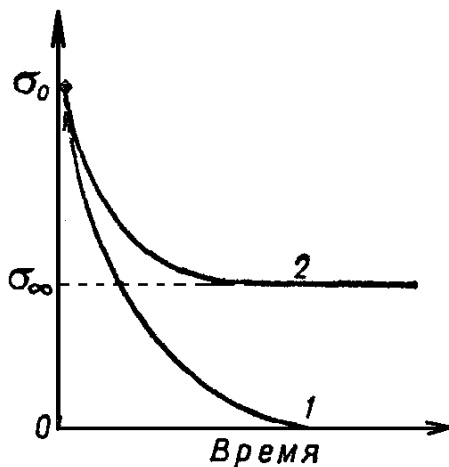


Рисунок 6.3 – Релаксация напряжения в растянутом линейном (1) и сетчатом (2) полимерах

связей, и хотя перестройка флуктуационных физических узлов происходит так же, как в линейном полимере, напряжение стремится не к нулю, а какому-то равновесному значению σ_∞ , значение которого определяется плотностью химически сшитых цепей сетки (см. рис. 6.3, кривая 2).

Процесс релаксации сетчатых эластомеров достаточно описывается уравнением Кольрауша:

$$\sigma_t = \sigma_\infty + \sigma_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)^k \quad (6.5)$$

где k - поправка, учитывающая отклонения реальных материалов отклонения реальных материалов от модели (при $k = 1$ выражение для релаксирующей части напряжения становится идентичным ур. Максвелла).

6.4 Спектр времён релаксации. Физическая и химическая релаксация

Как уже отмечалось, **процесс релаксации** - это процесс перехода системы из неравновесного состояния к термодинамическому равновесию под действием внутренних сил, при этом равновесие устанавливается по времени.

Различают химическую и физическую релаксацию. Химическая релаксация связана с разрушением старых и получением новых ковалентных связей, а физическая релаксация связана с разрушением старых и получением новых физических связей (таких как дисперсионные, диполь-дипольные, водородные), а также с изменением надмолекулярных структур.

В процессах релаксации участвуют различные структурные элементы полимера, каждый из которых имеет свои времена релаксации, лежащие в широком интервале - от 10^{-12} с до многих лет. Релаксационные свойства полимеров зависят от типа и размера релаксирующих в данных условиях элементов структуры. Поэтому для полной характеристики полимеров необходимо рассматривать сумму всех релаксационных процессов, образующих так называемый **релаксационный спектр**. Эти спектры получают или статическим методом (релаксация напряжения) или динамическими (механические или диэлектрические потери).

На рисунке 6.4 приведен типичный спектр времен релаксации линейного полимера.

Максимумы на релаксационном спектре соответствуют временам релаксации τ_i^* каждого типа релаксирующей единицы при постоянной температуре. Каждое дискретное время, характеризующее данный переход, зависит от температуры и снижается при её повышении вследствие увеличения подвижности элементов структуры

$$\tau_i^* = B_i \exp(U_i/RT) \quad (6.6)$$

где: $B_i = const$, зависящая от размеров структурного элемента; U_i - энергия активации i -го процесса релаксации.

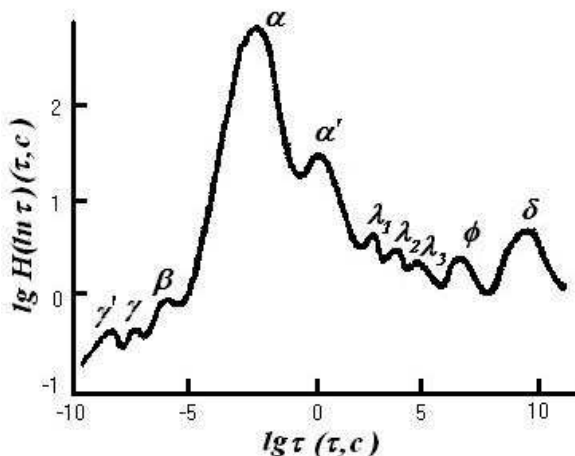


Рисунок 6.4 – Непрерывный спектр времен релаксации наполненно-го сетчатого высокоэластического полимера

В общем случае процесс релаксации напряжения при заданной деформации описывается уравнением:

$$\sigma_t = \varepsilon_0 \cdot E(t) = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^N E_i(-t/\tau_i^*) \quad (6.7)$$

где ε_0 - заданная деформация, $E(t)$ - модуль в момент времени t , E_i - модуль i -ой структурной единицы образца, обладающей временем релаксации τ_i^* .

Среднее значение времен релаксации всех структурных единиц называется **средним временем релаксации** $\tau_{ср}^*$.

Для наполненного сетчатого эластомера при обычной температуре наиболее характерными и заметными являются следующие релаксационные процессы: α -процессы с временами релаксации τ_1 в пределах 10^{-1} - 10^{-5} с, связанные с перемещением сегментов полимерных цепей; λ -процессы с временами релаксации τ_2 в пределах 10^2 - 10^4 с, связанные с перегруппировкой элементов надмолекулярной структуры; φ -процессы с временами релаксации τ_3 в пределах

10^5 - 10^6 с, обусловленные перемещениями частиц наполнителя, как узлов физической сетки; δ -процессы с временами релаксации τ_4 в пределах 10^7 - 10^9 с, вызванные перестройкой химических связей в узлах сшивания и полимерных цепях.

Первые два процесса относятся к быстрой и медленной стадиям физической релаксации и характеризуются близкими энергиями активации (50-55 кДж/моль); последний процесс - это уже химическая релаксация, имеющая значительно более высокую энергию активации (до 125 кДж/моль); φ -процессы занимают промежуточное положение (75 кДж/моль), что свидетельствует о наличии как физических, так и химических связей полимера с поверхностью активного наполнителя.

6.5 Зависимость релаксации от способа и времени приложения нагрузки

Степень завершённости релаксационных процессов зависит от продолжительности действия внешнего воздействия. Вероятность проявления гибкости макромолекул зависит от соотношения времени действия силы и времени, необходимого для изменения её конформации. Последнее есть не что иное, как время релаксации τ^* , поэтому можно считать, что реакция полимера на механическое воздействие определяется соотношением между временем релаксации и временем действия внешнего воздействия t .

Это соотношение иногда называют **критерием Деборы** и обозначают буквой D . Чем меньше $D = \tau^*/t$, тем полнее релаксирует система, тем она более податлива.

Очень малое значение D характерно для низкомолекулярных жидкостей. Если, однако, деформирующая сила действует на полимер в течение очень длительного времени, то значение D окажется небольшим даже для большого τ^* , и полимер проявит текучесть (обнаружит податливость) так, как если бы это была жидкость. Мы неоднократно наблюдаем это на примере битумов: твердые при комнатной температуре и даже хрупкие при ударе, они после дли-

тельного хранения могут растекаться как жидкость. Ряд типичных эластомеров в невулканизованном состоянии при хранении текут, т. е. обладают, как говорят, свойством хладотекучести (бутилкаучук, полисульфидные каучуки и т. п.). Таким образом, при малом значении D полимеры обнаруживают свойства жидкостей, а при большом значении D – свойства твердых тел. Понятия твердый, жидкий зависят, как мы видим, не только от химической структуры полимера, но и от времени действия силы.

Говоря более строго: если $D \ll 1$, то система очень быстро релаксирует и приходит в равновесное состояние. Это условие может быть реализовано или при очень малых значениях τ^* , или при очень высоких значениях t . Для полимеров этот случай имеет место при высоких температурах (τ^* снижается) или очень низких скоростях воздействия. При $D \gg 1$ релаксация протекает очень медленно, что может быть следствием или высоких значений τ^* (система малоподвижна, например, в стеклообразном или кристаллическом состоянии), или высоких скоростей механического воздействия. При $D > 1$ релаксационные процессы развиваются за какой-то определенный промежуток времени и оказывают наибольшее влияние на свойства материалов.

6.6 Влияние температуры на релаксацию напряжения

Релаксационные явления проявляются для всех физических состояний – стеклообразного, вязкотекучего и высокоэластического, но в наибольшей степени релаксация характерна для высокоэластического состояния. Следовательно, варьируя температуру, можно в значительных пределах менять времена релаксации полимера и соответственно набор релаксационных процессов, реализуемых при действии данной внешней силы. Информация, получаемая о релаксационных свойствах полимера, идентична при исследовании в широком диапазоне частот воздействия внешней силы при постоянной температуре или при постоянной частоте воздействия внешней си-

лы, но в определенном температурном режиме. Это позволило сформировать принцип температурно-временной эквивалентности (или суперпозиции) со следующими из него зависимостями. Александровым и Лазуркиным предложено уравнение:

$$\lg \left(\frac{t_0}{t} \right) = \beta \left(\frac{10^3}{T_0} - \frac{10^3}{T} \right) \quad (6.8)$$

где T и T_0 - температуры, при которых деформация уменьшается при охлаждении в 2 раза; t и t_0 - времена воздействия силы; β - постоянная.

Важной характеристикой аморфных полимеров является отношение времени релаксации при данной температуре T и какой-то температуре отсчета T_s :

$$a_T = \tau_T / \tau_s \quad (6.9)$$

Величина a_T прежде всего отражает температурную зависимость конформационных превращений. Зависимость a_T от температуры выражается уравнением Вильямса-Лэнддела-Ферри:

$$\lg a_T = -C_1 \frac{T - T_s}{C_2 + T - T_s} \quad (6.10)$$

где: C_1 и C_2 - эмпирические константы.

Если в качестве температуры отсчета выбрать $T_s = T_c + 50$, то при температурах от T_s до $T_c + 100$ для широкого класса полимеров, их растворов и даже стеклюющихся жидкостей справедлива универсальная функция:

$$\lg a_T = -8,86 \frac{T - T_s}{101,6 + T - T_s}. \quad (6.11)$$

При выборе в качестве T_s температуры стеклования уравнение Вильямса-Лэнддела-Ферри приобретает вид:

$$\lg a_T = -17,44 \frac{T - T_s}{51,6 + T - T_s} \quad (6.12)$$

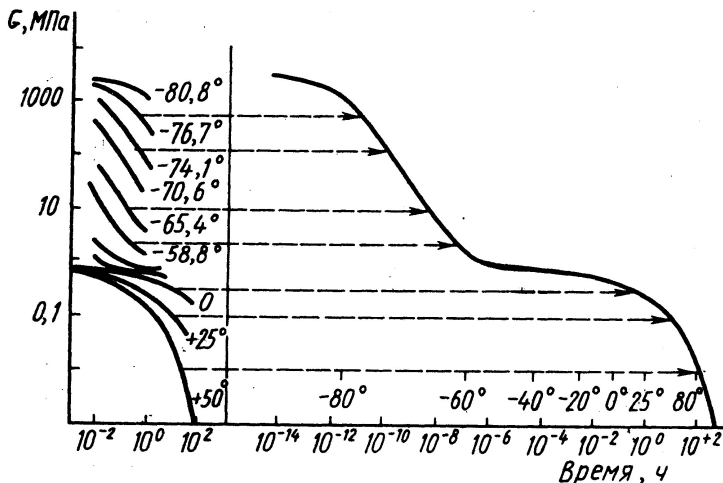


Рисунок 6.5 – Построение обобщенной кривой релаксации напряжения для полиизобутилена при 25°C

Данные уравнения позволяют построить обобщённую кривую релаксации, представленную на рисунке 6.5.

Из примера, приведенного на рисунке 6.5, видно, что первоначально снятие кривой зависимости модуля упругости от времени действия силы было осуществлено при изменении времени действия силы в пределах четырех десятичных порядков - от 10^{-2} до 10^2 ч при разных температурах. Из рисунка 6.5 видно, что кривые при разных температурах симметричны и их можно совместить при движении по шкале времен (или частот). Сделаем такое перемещение кривых, поскольку кривые на рисунке 6.5 построены в ограниченной области времен, каждая кривая является неполной термомеханической кривой. Совпадение кривых при их перемещении по шкале времен окажется поэтому только частичным и будет наблюдаться в той области, где модули, полученные при разных температурах и равных временах, были одинаковыми. За основу возьмем кривую при 25°C и ее не будем двигать. В результате получаем единую кривую, подобную термомеханической кривой, которую мы бы получили экс-

периментально при постоянной температуре 25°C , если бы меняли интервал частот от 10^{-14} до 10^2 ч, что было бы, однако, трудно осуществить практически.

Если для многих полимеров измерить величину смещения кривых при разных температурах по шкале времен, то окажется, что величина смещения одинакова для всех полимеров, если каждый полимер находится при исходной температуре, равной его температуре стеклования. Это значит, что температура стеклования является некоторой характеристической температурой, определяющей комплекс свойств полимера.

6.7 Принцип суперпозиции Больцмана

Линейный характер поведения полимеров при не слишком больших деформациях позволяет применить для их описания принцип суперпозиции Больцмана:

$$\sigma(t, \varepsilon) = E \cdot \varepsilon(t) - \int_0^t f(t - \tau) \cdot \varepsilon(\tau) \cdot d\tau \quad (6.13)$$

где вид функции $f(t - \tau)$, называемой ядром Больцмана, определяется поведением полимера. Смысл уравнения Больцмана заключается в том, что напряжение в теле в момент времени t определяется не только деформацией $\varepsilon(t)$, но и суммой всех деформаций $\varepsilon(\tau)$, имевшихся в моменты времени $\tau < t$.

На применимости принципа суперпозиции Больцмана основана, по существу, возможность описания релаксационных процессов (или, что то же самое, вязкоупругого поведения) полимеров с помощью набора моделей с различными значениями времён релаксации τ :

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (6.14)$$

или

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i, \quad (6.15)$$

где каждое значение σ_i (или f_i , если напряжение рассчитано на первоначальное сечение) определяется по формуле:

$$f = f_0 \exp(-t/\tau); \quad (6.16)$$

каждое значение ε_i - по уравнению

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 - \exp(-t/\tau)). \quad (6.17)$$

Этот подход получил сейчас наибольшее распространение.

6.8 Ползучесть, гистерезис

Процесс нарастания деформации ε_0 материала при постоянном напряжении называется ползучестью. Это явление наблюдается при растяжении, сжатии и других видах деформации полимеров.

На рисунке 6.6 показано изменение деформации при растяжении шпигота полимера (кривая 1) и линейного (кривая 2) полимеров. Под действием деформирующей силы с течением времени структурные элементы полимера постепенно распрямляются, ориентируются в направлении растяжения, и образец медленно растягивается. Наиболее быстро деформация возрастает в начале процесса. Скорость растяжения значительно увеличивается при повышении температуры и напряжения в образце и снижается при наличии у полимера сетки (кривая 1). Если через некоторое время (в точке t_2) снять растягивающий груз, то растянутые образцы начнут самопроизвольно сокращаться, так как под действием теплового движения сегментов макромолекулы вновь примут наиболее вероятную и устойчивую форму; чем больше гибкость макромолекулы и выше температура, тем быстрее будет происходить сокращение образца. Скорость сокращения наиболее высока в начальный момент, а затем значительно замедляется. Однако, как бы долго образцы не сокращались,

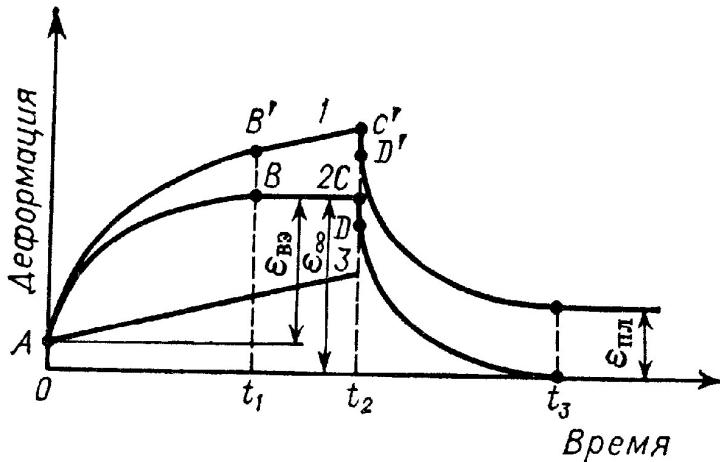


Рисунок 6.6 – Зависимость деформации от времени для сетчатого (1) и линейного (2) эластомеров

они обычно не достигают первоначальных размеров, т.е. приобретают остаточную деформацию $\varepsilon_{\text{ост}}$ вследствие необратимого течения части макромолекул.

Ползучесть количественно характеризуют показателем податливости J : $J = \varepsilon_t / \sigma$, где ε_t — деформация через промежуток времени t ; σ — постоянное напряжение.

Релаксационные процессы имеют большое практическое значение, так как в условиях эксплуатации многие полимерные материалы претерпевают мгновенную деформацию или многократные деформации очень большой частоты. При этом равновесная эластическая деформация не успевает развиваться, и материал находится в неравновесном состоянии. Релаксационные процессы составляют сущность так называемых гистерезисных явлений, которые проявляются в несовпадении деформационных кривых (кривые зависимости $\varepsilon = f(\sigma)$), полученных при постоянном увеличении напряжения и при постепенном его уменьшении.

Такие кривые представлены на рисунке 6.7, из которого видно,

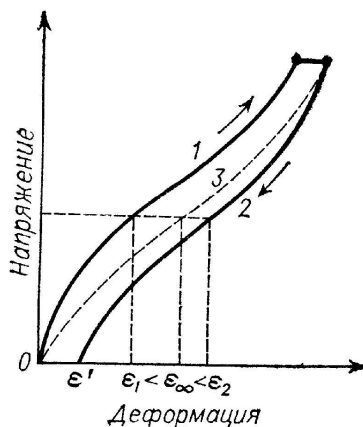


Рисунок 6.7 – Петля гистерезиса при деформировании эластомеров: 1 - нагружение; 2 – разгрузка; 3 - равновесная кривая

что при одних и тех же значениях напряжения величина деформации при возрастании напряжения всегда меньше, чем при его убывании; между кривыми 1 и 2 образуется петля, которая называется гистерезисной петлей. После полной разгрузки образец не возвращается к своей первоначальной длине, т.е. в нем остается остаточная деформация.

На практике обычно цикл проводится настолько быстро, что в материале не успевает развиваться равновесная деформация, которая по величине должна быть больше фактически измеренной. Поэтому кривая равновесной деформации должна лежать правее кривой 1. При разгрузке также протекают релаксационные процессы: образцы восстанавливают свои размеры во времени. Очевидно, равновесные значения деформаций в этом случае должно быть меньше фактической деформации при разгрузке должна лежать левее кривой 2. Если нагружение и разгрузку проводить медленно, чтобы материал успевал релаксировать, то кривая 1 и 2 сольются, и гистерезисной петли не образуется.

Гистерезисные явления особенно часто наблюдаются при эксплу-

атации резиновых изделий при пониженных температурах (но выше T_c), когда время релаксации велико, и процессы восстановления размеров изделия после снятия напряжения протекают очень медленно.

Глава 7

Адгезия полимеров

При подготовке главы использовались источники [29–35].

7.1 Адгезия и аутогезия, основные понятия

Под адгезией понимают сцепление между приведенными в контакт поверхностями различных по своей природе материалов (С.С. Воюцкий).

Адгезия – сложный комплекс физико-химических явлений, в основе которых лежит молекулярное взаимодействие приведённых в контакт разнородных материалов. Основными агентами адгезионного соединения являются адгезив и субстрат.

Субстрат – это жёсткая, твёрдая, непластичная поверхность (металл, текстиль, стекло) на которую наносится пластичный материал - **адгезив**, который затекает в поры, трещины, сорбируется на поверхности. Адгезивом также называют пропиточные составы для пропитки корда. Поэтому наиболее общее определение: адгезивом можно назвать вещество, которое непосредственно реагирует с субстратом, проникая к его поверхности и образуя на нём плёнку.

Величина адгезии определяется величиной удельной работы, которую нужно приложить для разделения приведённых в контакт материалов.

Аутогезия – взаимодействие между одинаковыми материалами, например: слоями обрешиненного корда в покрышке.

7.2 Теории адгезии

Существуют несколько теорий, объясняющих адгезию.

Механическая теория адгезии: адгезия возникает вследствие проникновения адгезива в поры и трещины субстрата (корда) и заклинивания его там в результате отвердения.

Электрическая теория адгезии: система адгезив - субстрат отождествляется с конденсатором, а двойной электрический слой, возникающий при контакте двух разнородных полимеров, с потенциалом на обкладках конденсатора. При разведении обкладок конденсатора (склейки) разность потенциалов увеличивается, энергия его возрастает и усилие расслаивания также возрастает, пока не наступает разряд (разрыв).

Молекулярная теория адгезии: адгезия вызывается ван-дер-ваальсовым взаимодействием или образованием водородных связей при контакте субстрата и адгезива. На первой стадии процесса происходит диффузия отдельных участков макромолекулы адгезива к поверхности субстрата в результате кинетического движения сегментов. После сближения макромолекулы полимера с молекулами субстрата на расстоянии меньше 5 нм, начинают действовать силы межмолекулярного взаимодействия и устанавливается адсорбционное равновесие.

Диффузионная теория адгезии: при контакте двух полимеров на границе соприкосновения происходят глубокие изменения связанные с взаимной или односторонней диффузией. Диффузия одного полимера в другой связана с их термодинамической совместимостью.

Химическая теория адгезии: длительное соприкосновение адгезива и субстрата, особенно при повышенной температуре, может привести к различным химическим реакциям, в результате которых в точках контакта возникают химические связи между соприкасаю-

щимися материалами.

7.3 Влияние технологических факторов на адгезию

Все факторы, которые способствуют увеличению гибкости макромолекул, факторы, облегчающие перемещение макромолекул к поверхности субстрата, способствуют росту адгезии: повышение температуры, повышение давления, время и т.д.

Повышение пластичности резиновой смеси способствует лучшему контакту поверхности и увеличивает адгезию.

При использовании адгезива в виде раствора или при его нагревании, диффузия облегчается и процесс склеивания протекает быстрее и эффективнее.

При повышении гибкости полимерной цепи адгезива прочность склейки увеличивается.

Для получения высокой адгезии важно, чтобы адгезив и субстрат обладали функциональными группами, способными к взаимодействию.

Один из основных путей регулирования прочности склейки - химическое воздействие на адгезив или субстрат. Например, хлорируя полиэтилен, можно существенно повысить адгезию к полимерным субстратам. Адгезию можно увеличить, если подготовить поверхность металла, корда. Например, при обработке поверхности металла жирной кислотой, увеличивается его адгезия к полиэтилену.

Для увеличения прочности связи необходимо:

- выбрать оптимальный тип адгезива для данного субстрата и заданных условий эксплуатации;
- подготовить поверхность субстрата к нанесению адгезива;
- выбрать оптимальные условия формирования адгезионного соединения.

7.4 Основные факторы, определяющие адгезию в системе корд-адгезив-резина

Адгезив должен обладать бифильностью – иметь высокую адгезию и к волокнам, и к резине. Основой пропиточных составов являются латексы различных каучуков.. Непосредственное крепление резины к тканям, корду, шнурам и т. д. оказывается достаточно прочным только при использовании материалов на основе натуральных волокон. Широкое применение армирующих материалов из искусственных и синтетических волокон практически всегда требует их обработки различными адгезивами (пропиточными составами). После обрезинивания и вулканизации формируется трехкомпонентная система: текстильная нить (чаще всего кордная) - адгезив - резина (рис. 7.1), имеющая две межфазные поверхности.

Поверхность корд – адгезив достаточно развита, так как при пропитке адгезив заполняет не только промежутки между нитями и прядями, но и проникает внутрь элементарных нитей на глубину нескольких волокон и в шероховатости на их поверхности. Кроме того, выступающие из нити концы отдельных волокон оказываются закрепленными в массе адгезива.

При подборе рецептуры пропиточного состава стараются обеспечить образование межфазных химических связей, что в сочетании с интенсивными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями делает область контакта корд - адгезив достаточно прочной и долговечной. Поверхность адгезив - резина значительно менее развита, и, хотя между материалами образуется много химических связей в результате совулканизации и других реакций, разрушение системы почти всегда происходит именно в этой области. На прочность связи в системе корд - адгезив - резина влияют: химическое строение и структура поверхности волокна, состав и свойства примененного адгезива и рецептура резиновой смеси (наличие модификаторов).

Шероховатость и пористость поверхности волокон способствует увеличению прочности связи, однако синтетические волокна, формируемые из расплава полимера, имеют гладкую поверхность, и толь-

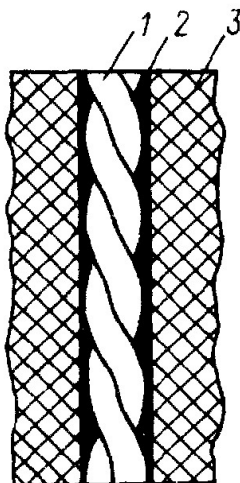


Рисунок 7.1 – Строение элемента резинокордного композита: 1 - кордная нить; 2 - слой адгезива; 3 - массив резины

ко у вязкоэластичных волокон, формируемых из раствора ксантогената целлюлозы, поверхность имеет некоторую шероховатость. На практике применяют латексные пропиточные составы, поэтому с увеличением гидрофобности волокон ухудшается их смачиваемость и как следствие затрудняется достижение высоких значений прочности связи. Полимеры волокон и адгезива существенно различаются по полярности, поэтому собственно адгезионное взаимодействие между ними по диффузионному механизму незначительно. Прививка на поверхность волокон ряда неполярных мономеров (бутадиен, стирол и т. п.), уменьшающая различие в полярностях, контактирующих материалов и создающая возможность их совулканизации, не привела к заметному повышению прочности связи. Различные способы модификации поверхности волокон (источниками свободных радикалов, физическими воздействиями, в том числе низкотемпературной плазмой) также оказались малоэффективными.

Полимеры в составе адгезива должны обладать высокой прочно-

стью связи с полимером волокна и резиной. Основой латексных пропиточных составов являются сополимеры бутадиена с мономерами, содержащими различные функциональные группы. Такие сополимеры способны совулканизоваться с каучуком резины и образовывать более лабильные межфазные связи, что приводит к снижению напряжений и уменьшению разрастания дефектов в граничных областях и обеспечивает наибольшую прочность связи. Синтезированы и изучены латексы, содержащие карбоксильные, гидроксильные, альдегидные, нитрильные, пиридиновые, эпоксидные и другие функциональные группы. Характерно, что в любом случае зависимость прочности связи корда с резиной от концентрации полярных групп в полимере адгезива проходит через максимум, и принятые составы сополимеров отвечают оптимальному соотношению мономеров.

Для пропитки вязкого и капронового корда наибольшее применение нашли: бутадиеновый карбоксилсодержащий латекс СКД-1, получаемый сополимеризацией бутадиена с метакриловой кислотой в соотношении 98:2 и бутадиен-метилвинилпиридиновый латекс холодной полимеризации ДМВП-10Х, получаемый при соотношении бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина (МВП) 90:10.

Карбоксильные группы в составе полимера адгезива способны образовывать ионные связи с обкладочной резиной, содержащей оксиды металлов, взаимодействовать с электронодонорными группами применяемых модификаторов. В то же время, эти группы в условиях вулканизации могут реагировать с гидроксильными группами в составе целлюлозы вязкого волокна рисунок 7.2, взаимодействовать по ионному механизму с полиамидами рисунок 7.3, образовывать водородные связи с полиэфирами 7.4.

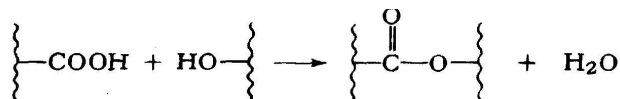


Рисунок 7.2 – Реакция карбонильных групп полимера адгезива с гидроксильными группами в составе вязкого волокна

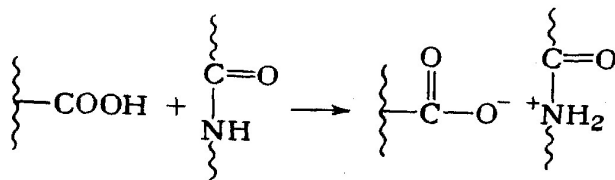


Рисунок 7.3 – Реакция с полиамидами

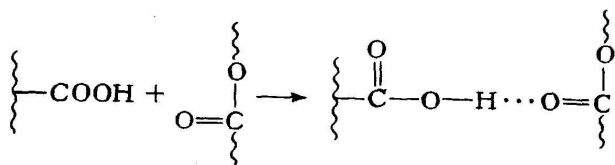


Рисунок 7.4 – Образование водородных связей

Третичные атомы азота в составе пиридинового цикла принимают участие, в основном, в образовании ионных и водородных связей как с компонентами резиновых смесей, так и с полимерами волокна. В сополимерах МВП возможно внутримолекулярное перемещение протона, ослабляющее способность третичного азота к комплексообразованию рисунок 7.5, тогда как в сополимерах 5-винилпиридина этот нежелательный эффект отсутствует.

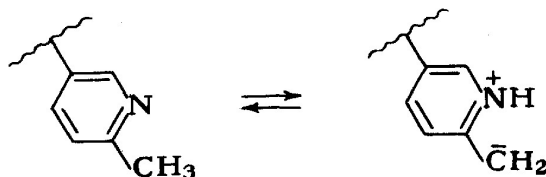


Рисунок 7.5 – Комплексообразование

Поэтому латекс ДМВП-10Х по своим адгезионным свойствам уступает латексу ДСВП-15, получаемому сополимеризацией бутадиена, стирола и 5-винилпиридина в соотношении 70:15:15.

В зависимости от природы адгезива и субстрата возможен широкий спектр межфазных связей - от ван-дер-ваальсовых до химических. Для достижения высокой прочности адгезионной связи желательно образование наиболее прочных связей (химических), но необходимы и более слабые, лабильные связи, способствующие перераспределению напряжений в адгезионном соединении. В этой связи важно, чтобы адгезив и субстрат содержали способные к взаимодействию функциональные группы. Обычно зависимость адгезионной прочности от содержания активных групп имеет экстремальный характер (рис. 7.6), что связано с недостаточно высокой гибкостью полимерных цепей полярного адгезива.

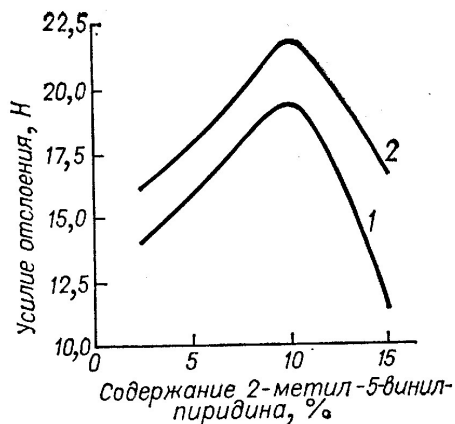


Рисунок 7.6 – Зависимость прочности связи в системе вязкозный корд - латексно-смоляной адгезив - резина от содержания 2-метил-5-винилпиридина в латексе. Содержание резорциноформальдегидной смолы в адгезиве: 1— 10 мас.ч.; 2—20 мас.ч.

Поскольку карбоксильные и пиридиновые группы взаимодействуют с полимерами волокна и резиной по различным механизмам, заметное повышение прочности связи достигается при их совместном использовании.

Дальнейшего увеличения прочности связи удается достичь при

введении в состав карбоксилатных или винилпиридиновых латексов пероксидных групп. Замена в типовом пропиточном составе латекса СКД-1 на СКД-1П приводит к повышению прочности связи резин с вискозным и капроновым кордом на 15-20 %, а замена ДМВП-10Х на ДМВП-10ХП - на 20-25 %. Очевидно, пероксидные группы при термообработке распадаются с образованием свободных радикалов, что приводит к дополнительному химическому сшиванию на межфазных границах.

При введении МВП не в начале сополимеризации, а при конверсии бутадиена около 60 % получается латекс, глобулы которого неоднородны - их поверхностные слои обогащены звеньями полярного мономера. Это повышает концентрацию и активность пиридиновых групп в зонах взаимодействия, что позволяет при снижении содержания дорогостоящего мономера до 3% (латекс ДМВП-3Х) достичь более высокой прочности связи, чем при использовании типового латекса ДМВП-10Х.

Перспективным латексом для пропиточных составов является БНК-5/1,5, получаемый сополимеризацией бутадиена, нитрила акриловой кислоты и метакриловой кислоты в соотношении 93,5:5:1,5. Сочетание в одном полимере нитрильных (с третичным атомом азота) и карбоксильных групп позволяет применять БНК-5/1,5 без смешения с другими латексами. В результате взаимодействия нитрильных групп с каучуком резины и активными группами модификаторов достигается высокая концентрация прочных и лабильных связей в контакте адгезив - резина. По прочности связи в системе корд-адгезив-резина латексы можно расположить в ряд: ДМВП-10Х + СКД-1 < БНК-5/1,5 < ДМВП-3Х + СКД-1 ≈ ДСВП-15 + СКД-1.

АО «СК - Премьер» совместно с НИИШП разработало новый бутадиен - нитриламидный латекс БНА-52.

На ряде шинных заводах прошли успешные испытания данного латекса, а АО «Московский шинный завод» полностью перешло на пропиточные составы с латексом БНА - 52. По данным АО «Московский шинный завод» составы с латексом БНА-52 близки по эффективности действия к составам с импортным винилпиридиновым

латексом Плайкорд ВП-107.

Кроме уже промышленно выпускаемого нового латекса БНА-52, опробованы опытные партии нитрильного латекса БН-10, винилиденхлоридного латекса ДВХБ и лабораторные образцы латексов с другими полярными группами.

Для крепления корда и других текстильных материалов к резинам из наирита или его комбинаций с бутадиеннитрильными каучуками используют пропиточные составы на основе хлоропренового латекса наирит Л-7.

Вторым необходимым компонентом латексных пропиточных составов являются водорастворимые реакционноспособные олигомеры (смолы), из которых практическое применение нашли только резорциноформальдегидные. Смолы, достаточно стабильные при хранении, получают в новолачной (частично конденсированной) форме при недостатке формальдегида, и активными точками олигомера являются метилольные группы в *орто*- или *пара*-положении (рисунок 7.7).

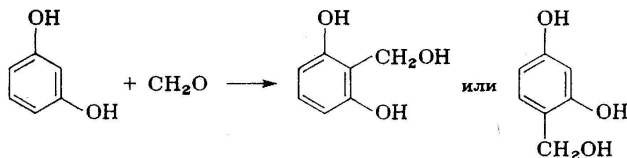


Рисунок 7.7 – Образование фенол-формальдегидной смолы

Для получения более высокомолекулярной смолы в ее раствор непосредственно перед приготовлением пропиточного состава вводят дополнительно водный раствор формальдегида и едкий натр, и через несколько часов «дозревания» смола переходит в резольную форму (рисунок 7.8) и в таком виде сохраняется в пропиточном составе вплоть до термообработки корда и вулканизации резинокордной конструкции.

Будучи весьма реакционноспособными, такие смолы при повышенных температурах могут взаимодействовать с гидроксильными

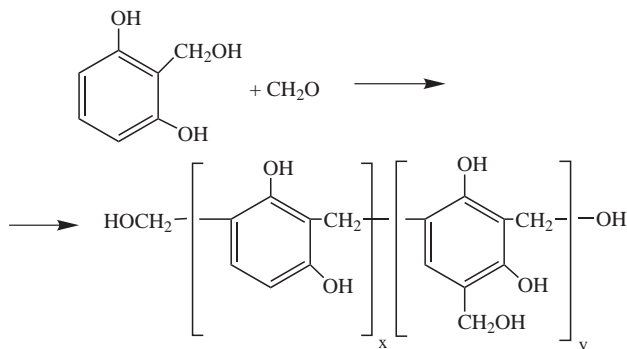


Рисунок 7.8 – Переход фенол-формальдегидной смолы в резольную форму

группами целлюлозы, амидными- полиамидов, участвовать в реакциях вулканизации каучуков резины и пропиточного состава, конденсироваться дальше с образованием продуктов трехмерного строения и т. д. Благодаря этим реакциям, а также образованию водородных и других лабильных связей, смолы способствуют формированию желательного набора межфазных связей различной энергии на границах раздела корд - адгезив и адгезив - резина.

Чаще всего в пропиточный состав входит смола СФ-282, получаемая из резорцина, или СФ-282 ПБМ, при синтезе которой половина резорцина заменена алкилрезорциновой фракцией, выделяемой при переработке сланцев Эстонского месторождения. В этой фракции до 50% составляет 5-метилрезорцин, еще более активный во многих реакциях, чем резорцин, поэтому часто оптимальная дозировка смолы СФ-282 ПБМ ниже, чем СФ-282.

На адгезионные свойства пропиточных составов влияют: природа и соотношение применяемых латексов, дозировка смолы, количество вводимого формальдегида, общая концентрация состава, рН среды. Многолетний промышленный опыт применения подобных адгезивов в шинной промышленности и оптимизация их состава методами планирования эксперимента позволили установить следующие

характеристики пропиточных составов, представленные в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Свойства типичного пропиточного состава

Свойство	Значение
Соотношение латексов ДМВП-10Х:СКД-1 (по количеству полимеров в латексах)	50:50
Массовая доля смолы СФ-282 или СФ-282 ПБМ, ч. сухого остатка смолы на 100 ч. полимеров латексов	16,5
Массовая доля формальдегида, ч. на 100 ч. сухого остатка смолы	4,0
Массовая концентрация состава, %	13,0
рН среды	9,5-10,5

При использовании других латексов эти соотношения могут меняться. Так, в составах с латексом ДМВП-10Х массовая доля смолы СФ-282 снижается до 15,0 ч.; при применении латекса БНК-5/1,5 уменьшается дозировка и смол (до 15,0 ч. СФ-282 и до 13,5 ч. СФ-282 ПБМ), и формальдегида (до 3 ч.), и т. д. В ряде случаев для повышения прочностных характеристик адгезивов в пропиточный состав может входить усиливающий наполнитель (например, технический углерод К354), вводимый в виде водной дисперсии.

Нелатексные адгезивы для обработки текстильных армирующих материалов получили наиболее широкое применение в производстве резиновых технических изделия. Это различные клеи и пасты на основе тех же каучуков, что и в составе резиновой смеси, или более полярных (хлорсодержащих) полимеров. Для повышения прочности связи полиамидных тканей с полярными каучуками (БНК, наирит и др.) могут использоваться водные растворы некоторых эпоксидных смол.

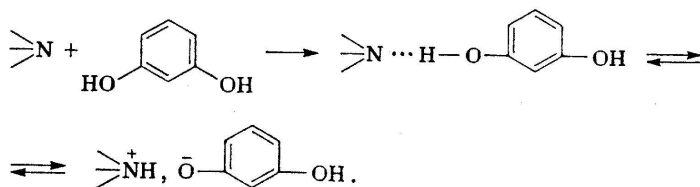
Армирование резиновых изделий материалами из полиэфирных волокон требует применения клеев изоцианатной природы (типа лейконата), часто в сочетании с обработкой обычными латексно-смоляными составами. Во избежание деструкции изоцианатных групп

водой целесообразно использовать «блокированные» полиизоцианаты, т. е. продукты их взаимодействия с соединениями, содержащими сравнительно мало подвижный водородный атом (фенолы, ϵ -капролактамы и т. п.).

При температурах выше 150°C достаточно быстро протекает обратная реакция деструктурирования, и изоцианатные группы могут реагировать с полимером волокна и активными группами в составе резины.

Определенный интерес представляет применение в качестве адгезивов различных олигомеров с функциональными группами, реакционноспособными по отношению к полимеру волокна и компонентам резиновой смеси. Будучи сравнительно низковязкими материалами, олигомеры могут использоваться без разбавления водой или какими-либо растворителями, что существенно упрощает технологию обработки текстильных материалов, исключая стадию сушки.

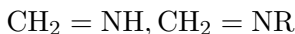
Для модификации резиновых смесей с целью повышения их адгезионных свойств наиболее распространены комбинации резорцина (или алкилрезорцинов) с соединениями, являющимися донорами аминотетраметиленовых групп. Чаще всего это гексаметилен-тетрамин (уротропин), строго симметричная структура которого делает его термически устойчивым до температур $220\text{--}230^{\circ}\text{C}$. Резорцин и уротропин образуют комплексное соединение, соответствующее мольному соотношению 1:1, за счет образования водородных связей и частичной их ионизации:



Эти взаимодействия приводят к перестройке электронной структуры, ослаблению связей в молекуле уротропина и снижению температуры его разложения. Подобные комплексы (резотропин) при хра-

нении и переработке выделяют аммиак, поэтому в промышленности обычно применяют более стабильный модификатор РУ-1, который получают в присутствии борной кислоты, замедляющей выделение аммиака. Аналогичным продуктом является модификатор АРУ (на основе 5-метилрезорцина).

Действие комплексов основано на термическом распаде уротропина с выделением активных метилениминных фрагментов



и других, которые взаимодействуют как с макромолекулами каучука, так и с резорциновым компонентом комплекса с образованием метиленаминных групп:

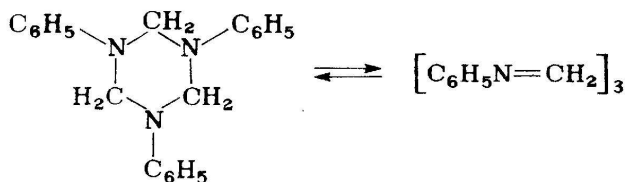
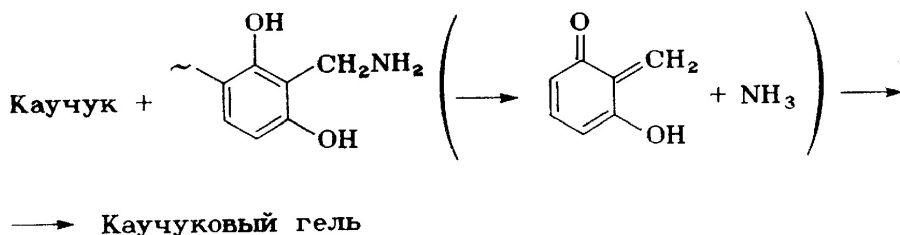


Продуктами поликонденсации дигидроксибензиламинов являются резорциноаминоформальдегидные смолы, содержащие такие же активные концевые группы.

Все эти продукты способны взаимодействовать друг с другом, в результате чего происходит структурирование каучука по механизму смоляной вулканизации (с выделением аммиака) и образуются частицы сшитой смолы, по поверхности ковалентно связанные с эластомером.

Компоненты модификатора и продукты их превращений способны мигрировать к границе раздела резина - корд и, взаимодействуя с активными группами целлюлозы или полиамида, химически связывают резину с полимерами волокна.

Вместо уротропина в составе модификаторов могут быть применены другие доноры метилениминных групп, например ангидроформальдегиданилин



достоинством которого является отсутствие выделения аммиака при переработке резиновых смесей.

Действие модификаторов типа РУ усиливается в присутствии некоторых дополнительных активаторов (синергизм), таких как коллоидный диоксид кремния (белая сажа), природные алюмосиликаты, гексахлор-*n*-ксилол (ГХПК), нитрозосоединения, некоторые соединения кобальта и др. Большой практический интерес представляют комбинации РУ+SiO₂, известные как системы НРН. Активирующее действие этого минерального наполнителя объясняется его влиянием на химические превращения модификатора: за счет протонирования уротропина силанольными группами, содержащимися на поверхности SiO₂, облегчается его термическое разложение, а регулируя кислотность среды, SiO₂ направляет поликонденсационные процессы в массе каучука в сторону преимущественного образования олигомеров линейного строения, лучше диффундирующих к границе резина - корд.

ГХПК сам по себе обладает структурирующим и модифицирующим действием по радикальному механизму с последующим образованием химических связей между макромолекулами каучука (или

каучука и полимера волокна). Активирующее действие ГХПК в системах с РУ связано с ускорением термического распада уротропина под влиянием выделяющегося HCl , с облегчением генерирования свободных радикалов вследствие образования комплекса с переносом заряда: и с участием ГХПК во взаимодействии с резорци-



новым компонентом модификатора. В качестве модификаторов резиновых смесей эффективны блокированные полиизоцианаты (например, смесь 2,4- и 2,6-толуилendiизоцианатов, блокированных ϵ -капролактамом) и бис-малеинимиды (особенно *m*-фениленбисмалеинимид – МФБМ). Действие последних основано на высокой электрофильности их двойных связей, легко взаимодействующих с различными нуклеофильными группами: амидными, гидроксильными, карбоксильными и т. п. в составе полимеров волокна, α -метиленовыми группами в составе макромолекул ненасыщенных каучуков.

Наибольшую прочность связи обеспечивает использование МФБМ, а динамическую выносливость – МФБМ или комбинация РУ + гексахлор-*n*-ксилол. Применение МФБМ интересно еще и тем, что он снижает склонность резиновой смеси к подвулканизации и антискорчинги (*N*-нитрозодифениламин или фталевый ангидрид) из ее состава можно исключить. Участвуя в реакциях структурирования каучука, МФБМ значительно расширяет энергетический спектр вулканизационных связей, и вследствие этого улучшается сопротивление резин термоокислительному и усталостному старению, что позволяет снизить (или даже исключить) дозировку противостарителей аминной природы в рецептуре резиновых смесей. Такое полифункциональное действие МФБМ позволяет несколько упростить рецептуру каркасных смесей, снизить набор применяемых ингредиентов.

С точки зрения упрощения технологии обработки корда, тканей и других материалов желательно стадию пропитки и последующей

сушки исключить, но для этого необходима разработка таких модификаций волокна и рецептур резиновых смесей, которые обеспечили бы надежную и долговечную прочность непосредственной связи текстиль - резина. Применение названных выше модифицирующих систем пока не позволяет достичь таких же уровней прочности связи, как при использовании пропитанных кордов.

Наилучшие результаты для резин на основе СКИ-3, СКИ-3 + СКД, СКИ-3+БСК получаются при введении 4-6 ч. МФБМ на 100 мас.ч. каучука. Прочность связи таких резин с непропитанными вискозным и капроновым кордами оказывается несколько выше, чем резин, содержащих комбинацию РУ+БС-120, и кордов, пропитанных составом на основе латекса СКД-1.

Если молекула адгезива продиффундирует на глубину 0,5-1 нм, то площадь молекулярного контакта увеличится в 3-5 раз. Часто в этом случае адгезионная прочность становится выше прочности одного из компонентов адгезивного соединения. Тогда разрыв может происходить не на поверхности адгезив-субстрат, а по одному из этих субстратов. Для этого необходимо возникновение переходного слоя, состоящего из молекул адгезива, проникшего в структуру субстрата. Чем ближе химическая природа адгезива и субстрата, тем лучше протекает взаимное проникновение. Таких систем, обладающих химической совместимостью, очень мало. Существуют системы с ограниченной совместимостью. В них макромолекулы адгезива и субстрата ограничено термодинамически совместимы.

7.5 Методы испытания резино-тканевых и резино-металлических систем

7.5.1 ГОСТ 14863-69. Резина. Метод определения прочности связи резина-корд (Н-метод)

Настоящий стандарт распространяется на резину и устанавливает метод определения прочности связи между резиной и кордом (из текстильных волокон, металлической проволоки, стекловолокна и др.).

Метод отбора образцов

По форме образцы типов I, II и III должны соответствовать указанным на рисунке

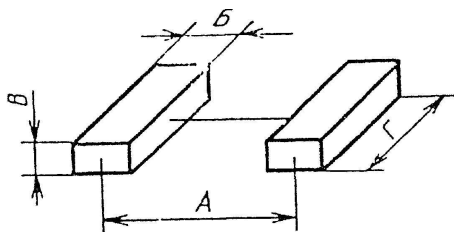


Рисунок 7.9 – Образец для испытания по Н-методу

Толщина B , высота B резинового блока и расстояние между центрами блоков A определяются размерами пресс-формы. Образцы после вулканизации не измеряют, предельные отклонения даны для пресс-формы.

Образцы изготавливают вулканизацией в пресс-форме, основные размеры для образцов типов I, II, III в таблице 7.2.

Полоски резиновой смеси закладывают в каналы пресс-формы на нити корда. Пресс-форму закрывают крышкой и помещают в вулканизационный пресс, нагретый до температуры вулканизации резиновой смеси и обеспечивающий давление не менее 3,5 МПа в расчете на поверхность пресс-формы.

Таблица 7.2 – Размеры образцов для определения адгезии по Н-методу

Тип образца	А	Б	В
I	16,4±0,2	6,4±0,05	3,2±0,05
II	35,0±0,2	10,0±0,1	6,0±0,05
III	35,0±0,2	10,0±0,1	8,0±0,05

После окончания вулканизации при заданных температуре и времени заготовку удаляют из пресс-формы и охлаждают при комнатной температуре. Из заготовки вырезают образцы в соответствии с рисунком 7.9, при этом размер Г должен быть равен (25 ± 1) мм.

Кордные нити освобождают от попавшей на них резины. Допускается не освобождать кордные нити от попавшей на них резины.

Количество испытываемых образцов должно быть не менее 12. Образцы испытывают не ранее чем через 16 ч и не позднее чем через 28 сут после вулканизации.

Аппаратура

Разрывная машина, обеспечивающая измерение силы с допускаемой погрешностью ± 1 % от измеряемой величины и скорость перемещения активного захвата (100 ± 10) или (150 ± 10) мм/мин.

Два держателя с шириной прорези для нити 1,6 мм и 2,0 мм. Схема держателя приведена на рисунке 7.10.

Для проведения испытаний при повышенных температурах машину снабжают термокамерой. Машина с термокамерой должна обеспечивать поддержание необходимой температуры в рабочем объеме до 130°C . Допускаемая погрешность измерительного прибора $\pm 1^\circ\text{C}$ при температуре испытания до 125°C ; $\pm 2^\circ\text{C}$ - при температуре испытания свыше 125°C .

Проведение испытания

Испытания проводят при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и скоростях перемещения активного захвата (100 ± 10) или (150 ± 10) мм/мин.

Образец вставляют в держатели так, чтобы кордная нить вошла в прорезь без трения и видимого перекоса.

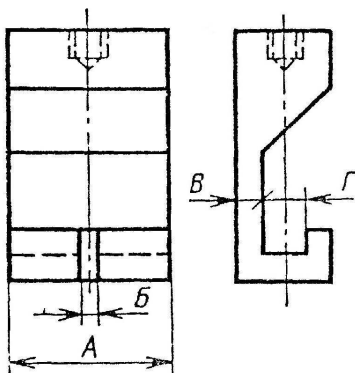


Рисунок 7.10 – Схема держателя для испытания образцов

Включают машину и отмечают максимальную силу при выдергивании нити из резинового блока.

Для испытания при повышенной температуре в камере температуру доводят до заданной. При установившейся температуре образец типа I прогревают 10-20 мин, образец типа II-15-25 мин, образец типа III-20-30 мин и проводят испытания.

Допускается прогрев образцов до температуры испытания в термостате, находящемся рядом с машиной. Время на перенос образца из термостата в камеру, установку и испытание не должно превышать 15 с.

Обработка результатов

За показатель прочности связи принимают максимальную силу в ньютонах, фиксируемую по шкале разрывной машины в момент выдергивания нити из резинового блока.

В качестве дополнительного показателя вычисляют условное сдвиговое напряжение (σ_c) в паскалях по формуле:

$$\sigma_c = \frac{f}{\pi \cdot d \cdot l} \quad (7.1)$$

где f - максимальная сила выдергивания, Н; d - толщина нити корда, определяемая по ГОСТ 23785.2-79, м; l - длина нити на участке

контакта с резиной, м.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое показателей всех испытуемых образцов.

При необходимости оценки точности результатов испытаний применяют статистические методы по ГОСТ 269-66.

Результаты испытаний сравнимы для образцов одного типа и испытанных в одинаковых условиях.

Результаты испытаний записывают в протокол, который должен содержать следующие данные:

- обозначение резины и корда и условия вулканизации;
- тип и количество образцов;
- толщину нити корда;
- скорость перемещения активного захвата;
- температуру испытания;
- результаты испытания каждого образца и среднее значение;
- обозначение настоящего стандарта;
- дату проведения испытания.

7.5.2 ГОСТ 411-77. Резина и клей. Методы определения прочности связи с металлом при отслаивании

Принцип испытания

Испытание резины на отслаивание от металла заключается в определении средней величины нагрузки, вызывающей отслаивание резиновой полоски определенных размеров от металлической поверхности. В процессе расслаивания вычерчивается диаграмма при помощи самопишущего приспособления. По полученной диаграмме устанавливают среднюю нагрузку, характеризующую расслаивание данного образца.

Выражение результатов испытания

Прочность связи резины с металлом при отслаивании σ_{pc} в Н/м вычисляется по формуле:

$$\sigma_{pc} = \frac{P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n}{b} \quad (7.2)$$

где P_1, P_2, \dots, P_n - средняя нагрузка, при которой происходит отслаивание каждого образца в отдельности, в Н; n - число испытанных образцов; b - ширина образца резины.

Образцы для испытания

Образец для испытания состоит из металлической пластинки шириной 25 мм, длиной 110 мм и толщиной 4 мм, прикрепленной к ней полоски резины шириной 25 мм и длиной 160 мм. Резиновая полоска должна иметь толщину $4 \pm 0,1$ мм.

Ход испытания

Включением рублильника пускают в ход разрывную машину и отслаивают резину от металла на участке длиной 9-10 мм, при скорости движения нижнего зажима 100 мм/мин. В процессе испытания вычерчивается диаграмма. Число испытываемых образцов должно быть не менее 3.

7.5.3 ГОСТ 6768-75. Резина и прорезиненная ткань. Метод определения прочности связи между слоями при расслоении

Данный метод заключается в расслоении испытываемого образца на разрывной машине и в вычислении нагрузки в кг, отнесенной к средней ширине образца в см².

Образцы для испытания

Образцы для испытания на сопротивление расслоению должны иметь форму прямоугольных полосок шириной 25 мм и длиной 100-150 мм. Для исключения растяжения резины при испытании образцы для расслаивания резины должны быть подготовлены так, чтобы с двух сторон были привулканизованы ткани.

Ход испытания

Испытание производят на разрывной машине, номинальное значение шкалы которой не должно превышать более чем в 5 раз измеряемую величину нагрузки при расслоении. Ширину образца измеряют в 3-х точках участка, подлежащей расслоению, с точностью до 0,5 мм, при этом за расчетную величину принимают среднее арифметическое из 3-х замеров. Расслоение производят на участке 10-60 мм длины образца. В процессе расслоения вычерчивается диаграмма.

Обработка результатов

Показатель сопротивления расслоению (прочности связи между слоями) σ_p в кгс/см при наличии диаграммы расслоения (рис. 7.11) вычисляют по формуле:

$$\sigma_p = c \frac{F}{l \cdot b} \quad (7.3)$$

где F - площадь вычерченной при испытании диаграммы BCDE в см²; l - длина основания диаграммы DE в см; b - ширина испытываемого образца в см; c - цена деления оси нагрузок.

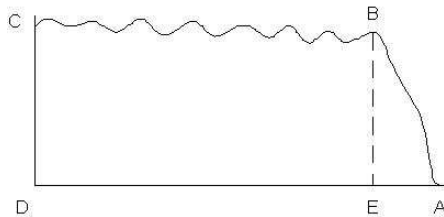


Рисунок 7.11 – Диаграмма расслоения образца

При отсутствии диаграммы показатель сопротивления расслоению σ_p в Н/м вычисляют по формуле:

$$\sigma_p = \frac{P_{cp}}{b} \quad (7.4)$$

где P_{cp} - нагрузка, подсчитанная как среднее арифметическое из 5 пар записанных максимальных и минимальных показателей по шкале в кгс; b - ширина испытываемого образца в м.

7.5.4 ГОСТ 209-75. Резина и клей. Методы определения прочности связи с металлом при отрыве

Принцип испытания

Сущность метода заключается в измерении силы, необходимой для разрушения связи между поверхностями резины, клея и металла, соединенными между собой; при этом усилие должно действовать перпендикулярно к поверхности соединения.

Аппаратура

Разрывная машина должна обеспечивать скорость движения подвижного зажима 50 ± 5 – 25 – 100 ± 5 мм/мин.

Разрывная машина должна быть снабжена приспособлением, обеспечивающим центрирование направления прикладываемой к образцу нагрузки при испытании так, чтобы в ходе испытания сила отрыва действовала перпендикулярно поверхности склеивания.

Для проведения испытаний при повышенных температурах разрывная машина должна быть снабжена тепловой камерой, обеспечивающей заданную температуру в соответствии с требованиями ГОСТ 28840-90.

Образцы для испытания

Образец для испытания представляет собой резиновый цилиндр высотой $(2,0 \pm 0,5)$ мм и диаметром $(25,0 \pm 0,1)$ мм, основания которого соединены с металлическими дисками толщиной не менее 9 мм.

За диаметр резинового цилиндра принимают диаметр металлического диска, за высоту - соответствующий размер пресс-формы.

Один из вариантов образца для испытания приведен на рисунке 7.12.

Перед склеиванием поверхности металлических дисков, конусов, заготовок из резиновой смеси и резины обрабатывают в соответствии с требованиями НТД или технической документации на клей, резину или изделие.

На склеиваемые поверхности резины и металла не должны попадать пыль, влага и другие посторонние вещества.

Клей и другое средство крепления наносят на подготовленные поверхности способами, установленными в НТД или технической

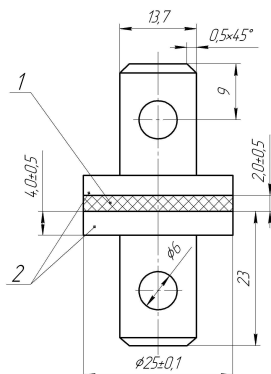


Рисунок 7.12 – Форма образцов на испытание прочности связи при отрыве: 1 - образец резины, 2 - металлические диски

документации на клей или другое средство крепления, резину или изделие.

Количество слоев клея или другого средства крепления, наносимого на поверхности металлических дисков и конусов, условия сушки, допустимое время хранения подготовленных металлических поверхностей с нанесенным средством крепления до вулканизации устанавливают в соответствии с требованиями НТД или технической документации на клей или другое средство крепления, резину или изделие.

При применении двух клеев первый клей, нанесенный на металл в качестве грунтовки, носит название «праймер».

Ход испытания

Образец для испытания закрепляют в зажимном устройстве разрывной машины. Деформация образца при закреплении его в устройстве не допускается.

Включают разрывную машину и проводят испытания до разрушения образца. Регистрируют максимальную силу и характер разрушения образца.

Испытанию подвергают четыре образца от каждой характеризуемой пробы.

Для проведения испытаний при повышенной температуре в тепловой камере разрывной машины устанавливают заданную температуру.

Время прогрева образцов в камере перед испытанием и температуру испытания устанавливают в соответствии с НТД на продукцию.

Выражение результатов испытания

Прочность связи резины с металлом каждого образца (σ) в МПа (кгс/см²) вычисляют по формуле:

$$\sigma = \frac{F}{S},$$

где F - максимальная сила, МН (кгс), S - площадь поперечного сечения образца, м² (см²).

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение прочности связи всех испытанных образцов. При этом показатель для каждого из трех образцов должен быть не меньше нормы, указанной в НТД на продукцию.

Характер разрушения образца указывают следующими обозначениями:

- Р - разрушение произошло по массиву резины;
- РК - разрушение произошло по границе резина - клей;
- КП - разрушение произошло по границе клей - «праймер»;
- К - разрушение произошло по клею;
- М - разрушение, произошло по границе металл - «праймер»; металл - клей или металл - резина.

Характер разрушения образца определяют визуально и ориентировочно выражают в процентах, например: 20 % Р; 30 % РК; 40 % КП; 10 % М; для метода Б - 20 % Р; 30 % РК; 40 % К; 10 % М.

7.5.5 ГОСТ 14759-69. Клеи. Метод определения прочности при сдвиге

Принцип испытания

Испытание резины на отрыв от металла при сдвиге заключается в параллельном смещении одной металлической пластинки относительно другой, причем между ними находится привулканизованный к ним образец резины. Необходимое для отрыва резины от металла усилие служит характеристикой прочности связи резины с металлом при деформации сдвига.

Образцы для испытания

Образец для испытания состоит из резины, привулканизованной к параллельно расположенным металлическим пластинкам. Формы и размеры образца представлены на рисунке 7.13.

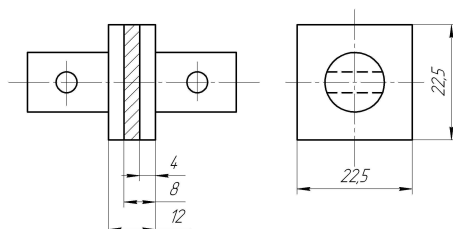


Рисунок 7.13 – Образец для испытания на сдвиг

Резиновая часть образца должна иметь форму квадратной пластинки толщиной $4 \pm 0,2$ мм и со стороной квадрата, равной 22,2 мм, т. е. площадь испытываемой поверхности равна $4,9 \text{ см}^2$.

Металлические части образца представляют собой квадратные металлические пластинки размерами $22,2 \times 22,2 \times 4$ мм. Каждая пластинка имеет с одной стороны палец с отверстием для закрепления его шпильками к приспособлению для отрыва резины от металла при сдвиге на разрывной машине.

Ход испытания

Образец подвергается воздействию постепенно увеличивающейся нагрузки при постоянной скорости нижнего зажима разрывной

машины (50 мм в минуту) до полного отделения резины от металла или разрыва резиновой части образца.

По шкале разрывной машины отсчитывают нагрузку, при которой происходит отделение резины от металла при сдвиге или разрыв резиновой части образца.

При разрыве резиновой части образца силу сцепления резины с металлом не измеряют, но в этом случае она всегда больше, чем сопротивление отслаиванию резины от металла при сдвиге. Это обстоятельство должно быть специально отмечено при записи результатов.

Число испытываемых образцов должно быть не менее трех.

Выражение результатов испытания

Прочность связи резины с металлом σ'_c выражается величиной нагрузки в МПа(кгс/см²), необходимой для отрыва при сдвиге резиновой части образца от металлической поверхности, и относится к исходной площади сдвига:

$$\sigma'_c = \frac{P_c}{S}$$

P_c - нагрузка, вызвавшая отрыв резины от металла при сдвиге, в H (кгс); S - площадь поверхности сдвига в м²(см²).

7.6 Сущность методов горячего и холодного крепления к металлам

Как конструкционный материал резину стали использовать после разработки надежных способов крепления к металлу. Способы крепления резины к металлам можно разделить на 2 группы:

1. горячее крепление (резина присоединяется к металлу в процессе вулканизации);
2. холодное крепление (резина присоединяется к металлу с помощью клеев при комнатной температуре).

При горячем креплении применяют сырую резину, при холодном - вулканизованную. В качестве промежуточных слоёв при креплении резины к металлу используют эбонит, латунь и различные клеи.

7.6.1 Методы горячего крепления

К ним относятся крепление через эбонитовую прослойку, через промежуточный слой латуни и с помощью клеев.

Крепление через эбонитовую прослойку

Основным звеном, связывающим каучук с металлом, является сера, наличие которой в резиновой смеси обязательно. Сера, вступающая в реакцию с металлом, образует серосодержащее соединение, обеспечивающее крепление резины к металлической поверхности. Эбонит содержит 30-40 % серы и более.

Сущность метода: на подготовленную металлическую поверхность наносят тонкий слой клея, приготовленный из эбонитовой смеси, и сушат при температуре 20 °С. Просохший слой клея покрывают листами эбонитовой смеси и тщательно прикатывают к металлу.

Затем накладывают и прикатывают резиновую смесь, после чего изделие идет на вулканизацию. Крепление резины к металлу при помощи эбонита надежно и прочно. Прочность при отрыве до 10-20 МПа.

Крепление через промежуточный слой латуни

Это более совершенный метод крепления. Он основан на способности резины прочно крепиться к поверхности латуни, электроосажденной на металле. Основной подготовительной операцией является латунирование арматуры. Перед электроосаждением латуни поверхности металла обезжиривают и травят.

Латунирование производят в электролизерах при определенных условиях. Электролитом служат комплексные соли меди и цинка.

Анодом служат латунные пластины, содержащие 60-70% меди и 30-40% цинка. Толщина слоя латуни должна быть 0,00125-0,0015 мм.

Такие латуни обладают лучшим сохранением адгезии в процессе старения. При серной вулканизации происходит сульфирование металлов, и между резиной и латунью образуется многослойная промежуточная плёнка, состоящая из продуктов реакции: Cu_xS , ZnS , ZnO (рис. 7.14). Считается, что кобальт или никель в латунированном покрытии (1-3% от обычного количества $CuZn$) оказывает положительное влияние на адгезию, замедляя начальный рост ZnS , способствуя росту Cu_xS .

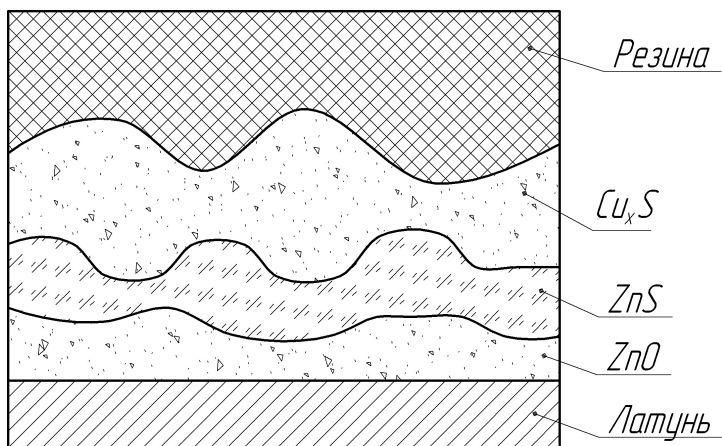


Рисунок 7.14 – Структура межфазных слоёв в системе латунь - резина: 1- резина; 2 - Cu_xS ; 3 - ZnS ; 4 - ZnO ; 5 - латунь

Cu_xS - представляет собой нестехиометрический сульфид меди, где $x = 1,97$, и именно его образование обуславливает сцепление металла с резиной.

Адгезионная прочность связи рассматриваемой системы определяется не только структурным составом металлической поверхности, существенное влияние оказывают также рецептурные факторы. Для каждого конкретного химического состава латунного покрытия существует строго оптимальный вариант резиновой смеси,

обеспечивающий максимальную прочность связи, и эти параметры тесно взаимосвязаны.

Было отмечено, что для оптимальной адгезии необходимо высокое содержание серы, однако при этом снижается стабильность таких смесей после теплового старения. Наилучшими для высокой прочности адгезионной связи являются составы резиновых смесей с высоким содержанием серы и отношением сера : ускоритель не менее 4.

Поскольку часть серы расходуется на реакции сульфидирования меди и цинка, необходимо повысить дозировку серы в резиновой смеси. Для вентильной резиновой смеси дозировка серы составляет 3,8 мас.ч. В качестве модифицирующей добавки в состав рецептуры резиновой смеси входит минеральный наполнитель БС-120 (белая сажа), который повышает адгезию резины к металлу. После промывки и сушки латунированная арматура поступает на вулканизацию. Вулканизацию производят в пресс-формах на вулканизационных прессах. Резиновая смесь должна быть свежескандированной или свежескандированной. Формы с латунированными деталями иногда заполняют резиновой смесью методом литья под давлением. Этот метод отличается высокой прочностью, температуростойкостью, хорошим сопротивлением вибрации и ударам креплений.

Крепление с помощью клеев

Этот способ не требует сложной дорогостоящей подготовки металлических поверхностей, обеспечивает достаточную термостойкость и стойкость изделий к динамическим нагрузкам.

Сущность метода: металлическую поверхность очищают, обезжиривают и наносят на нее тонкие слои клея. После просушивания арматуры с нанесенным слоем клея на нее накладывают резиновую смесь и проводят вулканизацию детали.

Применяют клеи на основе синтетических смол, изоцианатов (лейконатов) и других веществ.

Прочность крепления резин к металлу при применении методов горячего крепления при комнатной температуре составляет 4-8

МПа.

Методы горячего крепления резины к металлам в процессе вулканизации являются наиболее разработанными и надежными. Однако эти методы требуют пресс-форм, вулканизационных прессов и другого оборудования.

В связи с этим ведутся поиски методов холодного крепления, не требующих вулканизации, которые можно применить в любых производственных условиях.

7.6.2 Метод холодного крепления

Минусы метода: прочность при отслаивании не более 15-20 кН/м, ниже тепло- и маслостойкость, стойкость к агрессивным средам и вибрации по сравнению с методом горячего крепления.

Клеи при холодном креплении резин к металлам отверждаются при комнатной температуре в присутствии катализаторов или без них. Металлическую поверхность и резину подготавливают, наносят клей, затем их соединяют и выдерживают в зафиксированном положении в течении времени, необходимого для полимеризации клея. В последние годы наибольшее применение нашел клей 88Н.

Поверхности, подготовленные к склеиванию, покрывают двумя тонкими равномерными слоями клея с промежуточной сушкой при 20°C первого слоя в течении 6-10 мин и второго слоя 3-5 мин. Склеиваемые поверхности совмещают, и резину прижимают валиком. Затем равномерно сжимают под давлением 0,01-0,1 МПа и выдерживают при 20°C не менее 24 ч.

Список литературы

1. Красовский В.Н., Воскресенский А. М., Харчевников В. М.//Примеры и задачи по технологии переработки полимеров: Учеб. Пособие для вузов. Л.:Химия, 1984.-240с.
2. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А./Технические и технологические свойства резин.- М.: Химия, 1985.- 240с., ил.
3. Основные принципы построения рецептур резиновых смесей: Учеб. пособие / Н.А. Охотина, А.Д. Хусаинов; Казан. гос. техн. ун-т, Казнь, -88 с.
4. Ильясов Р.С., Дорожкин В.П., Власов Г.Я., Мухутдинов А.А./ Шины. Некоторые проблемы эксплуатации и производства.//Под редакцией проф. Дорожкина В.П. Издательство Казанского государственного технологического университета.- Казань.- 576 с.
5. Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В./ Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий.- М., Химия, 1986.- 216с.
6. Думский Ю.В./ Нефтеполимерные смолы.- М.: Химия, 1988.- 168 с.: ил. ISBN 5-7245-0057-4
7. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н.//Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М., Химия, 1972
8. Резина. Методы испытания. М., изд. Комитета стандартов. 1968.
9. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. //Химия и физика полимеров. М., Химия, 1989.
10. Рузинов Л.П., Слободчикова Р.И. //Планирование эксперимента в химии и химической технологии. М., Химия, 1980.
11. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. //Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М., Высшая школа, 1978.

12. Дорожкин В.П., Сахапов Г.З. //Математико - статистические методы контроля и управления технологическими процессами. Казань, изд. КГТУ, 1998.
13. Мидлман С. // Течение полимеров.- М., изд. Мир, 1970.
14. Мак-Келви М.// Переработка полимеров.- М., Химия, 1965.
15. Успехи реологии полимеров/ под ред. М. Виноградова.- М., Химия, 1970.
16. Северс Э.Т.// Реология полимеров.- М., Химия, 1966.
17. Вострокнутов Е.Г.// Переработка каучуков и резиновых смесей.- М., Химия, 1980.
18. Уилкинсон У.// Неньютоновские жидкости.- М., Мир, 1964.
19. Торнер Р.В.// Основные процессы переработки полимеров.- М., Химия, 1972.
20. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичёв В.П.//Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров.- М., Химия, 1976.
21. Тагер А.А. //Физико-химия полимеров.- М., Химия, 1968.- 536с.
22. Лукач Ю.Е., Рябинин Д.Д., Метлов Б.Н.// Валковые машины для переработки пластмасс и резиновых смесей. М., Машиностроение, 1967.
23. Бекин Н.Г., Шанин Н.П. //Оборудование заводов резиновой промышленности. Л., Химия, 1979.
24. Скачкова А.С., Левин С.Ю. //Оборудование предприятий резиновой промышленности. М., Высшая школа, 1968.
25. Спорягин Э.А., Красовский В.Н. //Оборудование заводов резиновой промышленности, Минск, Высшая школа, 1971.

26. Аскадский А.А. //Деформация полимеров. М., Химия, 1973.
27. Лыкин А.С.//Пневматические шины,М., Химия, 1969.
28. Резниковский М.М., Лукомская А.И. //Механические испытания каучука и резины. М., Химия, 1964.
29. Воюцкий С.С.//Адгезия и аутогезия высокополимеров. М., Химия, 1960.
30. Берлин А.А., Васин В.Е.//Основы адгезии полимеров. М., Химия, 1969.
31. Резниковский М.М., Лукомская А.И. //Механические испытания каучуков и резин. М., Химия, 1968.
32. Аверко-Антонович Ю.О. и др.// Технология резиновых изделий: Учеб. Пособие для вузов/ Ю.О. Аверко-Антонович, Р.Я. Омельченко, Н.А. Охотина, Ю.Р. Эбич/ Под ред. П.А. Кирпичникова. - Л.: Химия, 1991. -352с.: ил.
33. Жеребков С.К.//Крепление резины к металлам. М.,Химия, 1966.
34. Модификация свойств обкладочных резин в многослойных системах с текстильным кордом. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972.
35. Алешунина Л.А., Иванова В.Н.//Технология резиновых изделий: Учебник для техникумов.- 3-е изд., перераб. и доп. -Л.: Химия, 1988. -288 с.

ТЕХНОЛОГИЯ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

учебное пособие

Составители: *Минигалиев Т.Б.*
Дорожкин В.П.

Корректор Ю.Е. Стрыхарь

Лицензия № 020404 от 6.03.97г.

Подписано в печать

Формат 60×84 1/16.

Бумага писчая

Печать Riso.

усл.печ.л.

уч.-изд.л.

Тираж экз.

Заказ

Издательство казанского государственного технологического
университета

Офсетная лаборатория Казанского государственного
технологического университета
420015, Казань, К.Маркса, 68