



**Резина – промышленный
полимерный материал с
уникальными
эксплуатационными
свойствами
(Петрова Н.Н.)**



Содержание

Введение

Резина – сложная многокомпонентная система

Часть 1. Каучуки

Часть 2. Ингредиенты резиновых смесей и их функциональное назначение

Часть 3. Рецептуростроение резин

Часть 4. Технология производства резин



К эластомерным материалам относятся каучуки и резины на их основе.

Уникальность эластомерных материалов заключается в их основном свойстве – эластичности, т.е. в способности развивать значительные высокоэластические деформации (до ~1000%) при воздействии малых нагрузок, запасать или рассеивать большое количество энергии.

Этим свойством они обязаны двум главным компонентам своего состава: высокомолекулярной (полимерной) основе и вулканизирующему агенту, вступающему при определенных условиях в химическую реакцию с полимерной основой. В результате такой реакции, которая называется **реакцией вулканизации**, образуется «сшитая» пространственная структура; при этом утрачиваются пластичность и растворимость, характерные для «сырой», т. е. невулканизованной резиновой смеси, и приобретаются другие свойства, присущие вулканизованному материалу - резине: высокая эластичность в широком интервале температур, твердость, прочностные и динамические свойства.



Шины



Конвейерные ленты



Приводные ремни



Амортизаторы



Уплотнения



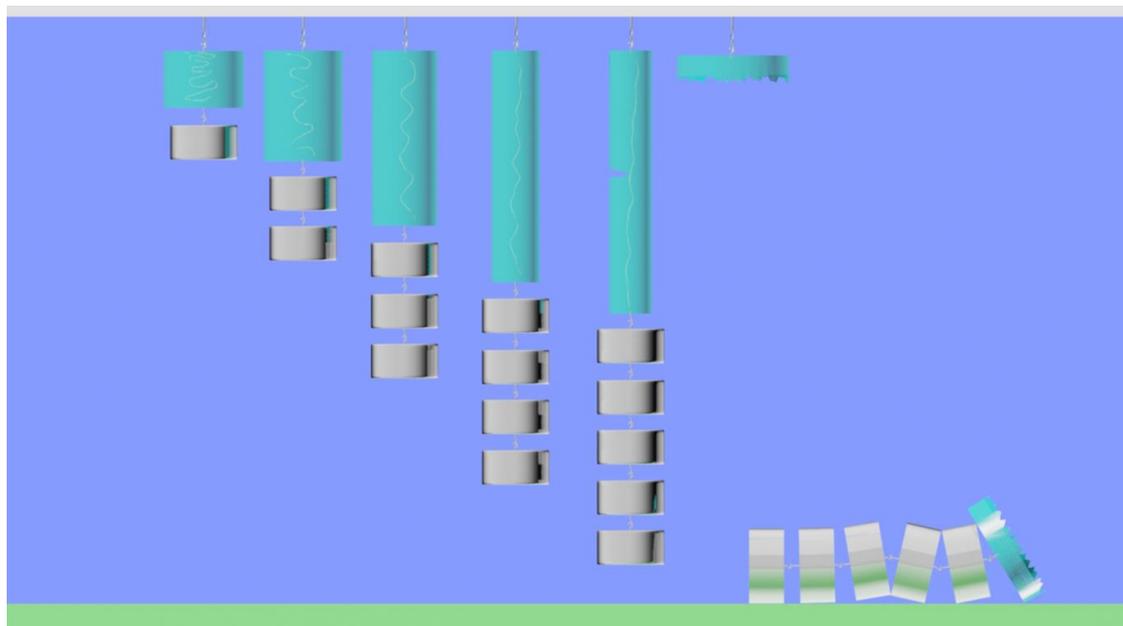
Применение РТИ





Высокоэластичность

Эластомеры (каучуки и резины) – полимеры, обладающие в температурном интервале от -90 до 250 °С высокоэластическими свойствами, т. е. способностью к большим обратимым деформациям под действием малой нагрузки.



Кроме высокоэластичной деформации макромолекулы каучуков способны к необратимой деформации течения (пластической деформации), т.е. к перемещению относительно друг друга под действием механической нагрузки или повышенных температур. Для готовых изделий течение неприемлемо.



Резина – сложная многокомпонентная система, свойства которой определяются составом и свойствами компонентов, условиями проведения технологических процессов. Резиновая смесь для сложного изделия содержит 12–18 компонентов.

Основой всякой резины служит каучук *натуральный (НК)* или *синтетический (СК)*, который и определяет основные свойства резинового материала. Подавляющее большинство каучуков является непредельными, высокополимерными (карбоцепными) соединениями с двойной химической связью между углеродными атомами в элементарных звеньях макромолекулы. (Некоторые каучуки получают на основе насыщенных линейных полимеров).

Молекулярная масса каучуков обычно лежит в интервале **400000–450000**. **Структура макромолекул *линейная* или *слаборазветвленная*** и состоит из отдельных звеньев, которые имеют тенденцию свернуться в клубок, занять минимальный объем, но этому препятствуют силы межмолекулярного взаимодействия. Наличие в молекулах каучука непредельных связей позволяет при определенных условиях переводить его в термостабильное состояние. Для этого по месту двойной связи присоединяется сера (или другое вещество), которая образует в поперечном направлении как бы «мостики» между макромолекулами каучука, в результате чего получается пространственно-сетчатая структура, присущая резине (вулканизату).



Резина – промышленный полимерный материал

Резина – сложная многокомпонентная система

Резиновая смесь



Резина - многокомпонентная система, состоящая из полимерной основы и целевых добавок: вулканизирующих систем, наполнителей, мягчителей, противостарителей, модификаторов и др.



Резиновая смесь

1. Полимеры	Натуральный каучук, синтетические каучуки
2. Наполнители	Технический углерод, каолин, кремнекислотные наполнители, карбонат кальция и др.
3. Стабилизирующие системы	Антиоксиданты, антиозонаты, воска и др.
4. Компоненты вулканизационных систем	Сера, ускорители, активаторы
5. Специальные компоненты	Вторичные компоненты, такие как пигменты, масла, смолы, короткие волокна



Потребление каучука

Шины	60%
Детали автомобилей	10%
Технические неавтомобильные изделия	9%
Композиции на основе термоэластопластов	6%
Обувь	4%
Конструкционные изделия	3%
Кабель и электропровод	2%
Адгезивы	1%
Прочие изделия	5%



Изделие потребления	Процент от общего
Легковые шины	50
Восстановление протектора шин	13
Грузовые шины	8
Шины специального назначения (авиация, землеройные машины и т.д.)	4
Технические изделия автомобилей	7
Изделия прочего назначения (бытового назначения, медицинское оборудование, строительство)	18



Классификация резин по назначению

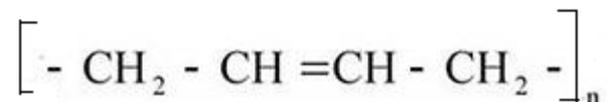
Каучуки общего назначения (неполярные каучуки) — НК, СКБ, СКС, СКИ

Бутадиеновый (дивинильный) (СКД) каучук получают по методу С.В. Лебедева.

Формула полибутадиена $-(C_4H_6)_n-$.

Он является некристаллизующимся каучуком и имеет низкий предел прочности при растяжении, поэтому в резину на его основе необходимо вводить усиливающие наполнители.

Морозостойкость бутадиенового каучука невысокая (от -40 до -45 °С).



Резины общего назначения могут работать в среде воды, воздуха, слабых растворов кислот и щелочей. Интервал рабочих температур составляет от -35 до 130 °С. Из этих резин изготавливают шины, ремни, рукава, конвейерные ленты, изоляцию кабелей, различные резинотехнические изделия.



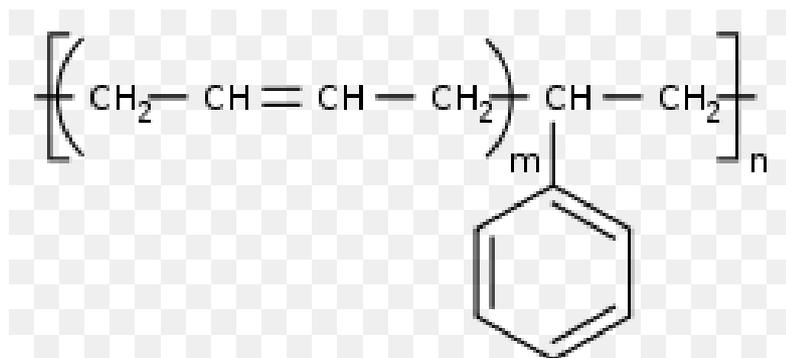
Физико-механические свойства бутадиеновых каучуков и вулканизатов

Показатели	СКД	СКДМ-30	СКДМ-50
Вязкость по Муни МБ 1=4 (100 °С), %	60	32	27
Пластичность	0,40	0,56	0,53
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	8,1	5,5	5,5
Условная прочность при растяжении, МПа	21,5	17,7	14,3
Относительное удлинение при разрыве, %	590	660	575
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	10	12	9
Эластичность по отскоку, %	52	464	6
Твердость по ТМ-2	67	62	56



Бутадиенстирольный каучук (СКС) получают при совместной полимеризации бутадиена (C_4H_6) и стирола ($CH_2=CH-C_6H_5$).

Это самый распространенный каучук общего назначения.



Резины общего назначения могут работать в среде воды, воздуха, слабых растворов кислот и щелочей. Интервал рабочих температур составляет от -35 до 130 °С. Из этих резин изготавливают шины, ремни, рукава, конвейерные ленты, изоляцию кабелей, различные резинотехнические изделия.



Свойства бутадиенстирольных каучуков

Хорошая шприцуемость, клейкость. Высокие показатели эластических и механических свойств, которые сохраняются в широком температурном диапазоне (от -50 до 100 °С). Высокая износостойкость. Стойкость к окислению и механическим воздействиям в условиях эксплуатации.

Показатели	СКМС -30 АРК	СКМС -30 АРКМ -15	СКМС-30 АРКМ -27
	Содержание, %		
Свободные карбоновые кислоты	5,8-7,3	5-6,7	4,4-6
Антиоксидант	1,0-1,4	1-1,5	1-1,4
Эмульгатор	1,15-0,20	0,25	0,15-0,20
Масло	0	14-17	26,5-29
Прочность при растяжении, МПа, не менее	27,4-27,9	24,5	21,5-22
Относительное удлинение, %	550-750	550-750	550-750
Остаточное удлинение, %	20	20	20
Эластичность по отскоку, %	38-39	28-30	28-29

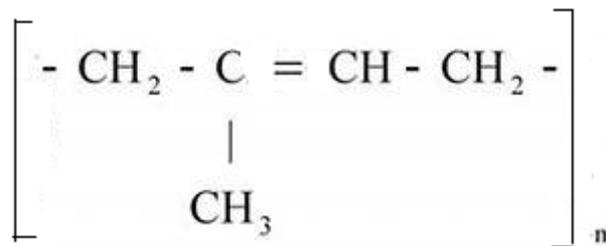


Натуральный каучук (НК) является полимером изопрена $-(C_5H_8)_n-$.

Он растворяется в жирных и ароматических растворителях (бензине, бензоле, хлороформе, сероуглероде и др.), образуя вязкие растворы, применяемые в качестве клеев.

При нагреве выше 80—100 °С каучук становится пластичным и при 200 °С начинает разлагаться. При температуре -70 °С НК становится хрупким.

Обычно НК **аморфен**. Однако при длительном хранении возможна его кристаллизация.



Резины общего назначения могут работать в среде воды, воздуха, слабых растворов кислот и щелочей. Интервал рабочих температур составляет от -35 до 130 °С. Из этих резин изготавливают шины, ремни, рукава, конвейерные ленты, изоляцию кабелей, различные резинотехнические изделия.

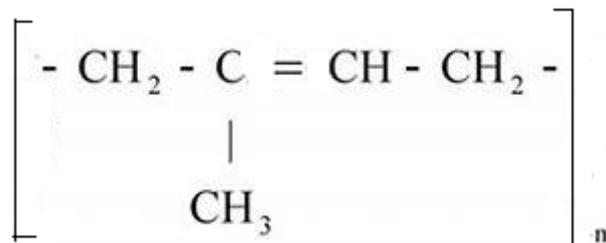


Изопреновый каучук (СКИ) — синтетический продукт полимеризации изопрена – $(C_5H_8)_n$.

Получение СКИ стало возможным в связи с применением новых видов катализаторов.

По строению, химическим и физико-механическим свойствам СКИ близок к натуральному каучуку.

Промышленностью выпускаются каучуки СКИ-З и СКИ-ЗП, наиболее близкие по свойствам к НК; каучук СКИ-ЗД, предназначенный для получения электроизоляционных резин, СКИ-ЗВ — для вакуумной техники.



Резины общего назначения могут работать в среде воды, воздуха, слабых растворов кислот и щелочей. Интервал рабочих температур составляет от -35 до 130 °С. Из этих резин изготавливают шины, ремни, рукава, конвейерные ленты, изоляцию кабелей, различные резинотехнические изделия.



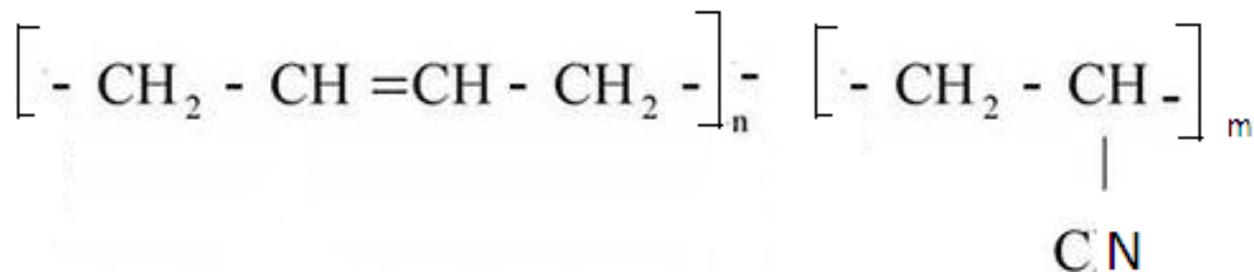
Каучуки специального назначения

БНК, ПХП, СКФ, БАК, БАКХ, ЭАКХ, СКЭХГ, СКПО, КУ, СКТ и др.

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК, СКН) – продукт совместной полимеризации бутадиена с нитрилом акриловой кислоты. В зависимости от состава каучук выпускают следующих марок: СКН-18, СКН-26, СКН-40.

Присутствие в молекулах каучука группы $-\text{CN}$ сообщает ему полярные свойства. Чем выше полярность каучука, тем выше его механические и химические свойства и тем ниже морозостойкость (например, для СКН-18 от -50 до -60 °С, для СКН-40 от -26 до -28 °С).

Резины на основе СКН применяют для производства ремней, конвейерных лент, рукавов, маслбензостойких резиновых деталей (уплотнительные прокладки, манжеты и т.п.)





Свойства бутадиен-нитрильных каучуков

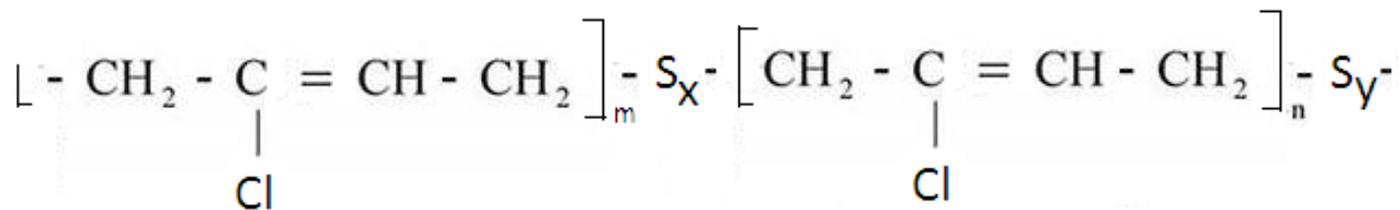
Показатели	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Жесткость по Дефо, Н	17,2-21,1	17,2-21,1	17,2-21,1
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	24,5	27,5	29,4
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	500	625	550
Степень набухания в смеси изооктан-толуол, %	47-57	26-34	10-16
Температура стеклования, °С	-55	-42	-32
Относительное остаточное удлинение, %	10-20	15-28	15-30
Коэффициенты морозостойкости стандартных вулканизатов при 100% растяжении:			
при -15 °С	0,6-0,7	0,3-0,4	0,15-0,20
-25 °С	0,4-0,5	0,15-0,20	0,02
-35 °С	0,15-0,20	0,02	-



Хлоропреновые каучуки (ПХП) – получают эмульсионной полимеризацией хлоропрена под влиянием инициаторов по свободно-радикальному механизму при температуре от 10 до 40 ° С.

Основные свойства: хорошая стойкость к открытому огню; отличная адгезия (способность склеиваться) к тканям и металлам; очень хорошая стойкость к атмосферному воздействию, озоностойкость и стойкость к естественному окислению; хорошая стойкость к истиранию и низкой температуре.

Производство резино-технических изделий: конвейерных лент, приводных ремней, рукавов, шлангов, водолазных костюмов, электроизоляционных материалов, технических пластин. Из ПХП изготавливают также оболочки проводов и кабелей, защитные покрытия. Важное промышленное значение имеют клеи из CR и хлоропреновые латексы.





Свойства резин на основе хлоропреновых каучуков*

Показатель	Ненаполненные резины		Наполненные резины**	
	регулятор		регулятор	
	сера	тиол***	сера	тиол***
Напряжение при удлинении 300%, МПа	1,0-1,5	1,9-2,3	8,5-9,5	17-18
$\sigma_{\text{раст.}}$, МПа	24-28	21-23	15-17	19-22
Относит. удлинение, %	880-11000	780-900	450-550	450-550
Соппротивление раздиру, кН/м (20 °С)	30-45	25-35	55-70	55-65
Эластичность по отскоку, %	40-42	40-42	32-35	38-40
Твердость по Шору, А	45-50	37-42	63-70	60-65
Температура хрупкости, °С	-37	-37	-37	-37
Остаточная деформация при сжатии на 20% (120 ч, 100 °С), %	80-90	35-40	80-85	45-53
Кэф. теплового старения (120 ч, 100 °С)	0,80-0,85	0,85-0,92	0,90-0,95	0,90-0,94
по относит. удлинению	0,72-0,78	0,78-0,86	0,73-0,77	0,78-0,86
Изменение массы при набухании в смеси изооктан: толуол (7:3 по объему) в течение 24 ч, %	50-50	50-60	35-40	35-40

* Состав смеси (мас. ч.): каучук - 100; ZnO 0-7; MgO - 5; вулканизация 30 мин при 143 °С. ** Наполнитель - техн. углерод (40 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука). *** Ускорители (мас. ч.): сера - 1,0; дифенилгуанидин - 1,0; тетраметилтиурамдисульфид - 1,0 на 100 мас. ч. каучука.



Фторсодержащие каучуки (фторкаучуки – СКФ) получают сополимеризацией ненасыщенных фторированных углеводородов. Отечественные фторкаучуки выпускают под марками СКФ-32, СКФ-26.

Каучуки устойчивы к тепловому старению, воздействию масел, топлива, различных растворителей (даже при повышенных температурах), негорючи. Вулканизованные резины обладают высоким сопротивлением истиранию.

Теплостойкость длительная (до 300 °С).

Недостатками является малая стойкость к большинству тормозных жидкостей и низкая эластичность.

Резины из фторкаучуков широко применяют в авто- и авиапромышленности.





Сравнительные свойства резин на основе фторкаучуков и натурального каучука

Показатели	Резина на основе СКФ - 32	Резина на основе СКФ-26	Резина на основе СКФ - 264	Резина на основе натурального каучука
Предел прочности при растяжении, кгс/см ²	190-300	140-210	140-200	180
Относительное удлинение при разрыве, %	100-300	150-350	150-350	550
Морозостойкость, °С	от -20 до -40	от -20 до -40	от -14 до -30	-55
Теплостойкость, °С	200	250	250	100

Ссылка: <http://www.halopolymer.ru/service/spetsfp/ftorkauchuki-i-lateksy/ftorkauchuki-skf-32-i-skf-26/>

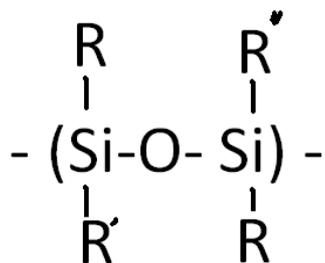


Силоксановые (СКТ, СКТВ, СКТФТ, СКТЭ и др) каучуки относятся к гетероцепным, элементоорганическим соединениям и синтезируются из бифункциональных органосиланов.

Вулканизаты на основе силоксановых каучуков обладают высокой стойкостью к атмосферным воздействиям, кислороду, озону, повышенной влажности и солнечной радиации.

Самые большие объемы силоксановых каучуков используются для электроизоляции проводов, кабелей, монтажных плат электро-, радиотехнической, электронной промышленности, в транспортных средствах, особенно в авиастроении, космической технике.

Фтор- и нитрилсилоксаны используют для изготовления масло-, бензостойких изделий.



где R, Rⁱⁱ, Rⁱ – CH₃-; C₂H₅-; C₆H₅-; CH₂=CH- и др.



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 клей
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, прокладки
Фторкаучук	Наивысшая маслобензo-стойкость и химическая стойкость	Уплотнители, прокладки
Силоксановый	Высокая озono-, тепло- и атмосферостойкость	РТИ, электрическая изоляция, уплотнители



Наполнители резин. Технический углерод (ТУ)

Тип ТУ	Обозначение по А8ТМ	Размер частиц, нм	Основное назначение
SFR	N762	61-100	Детали шин, кроме протектора
FF	N475	31-39	Детали шин, кроме протектора
HAF	N330	26-30	Протектор и другие детали
ISAF	N220	20-25	Протектор

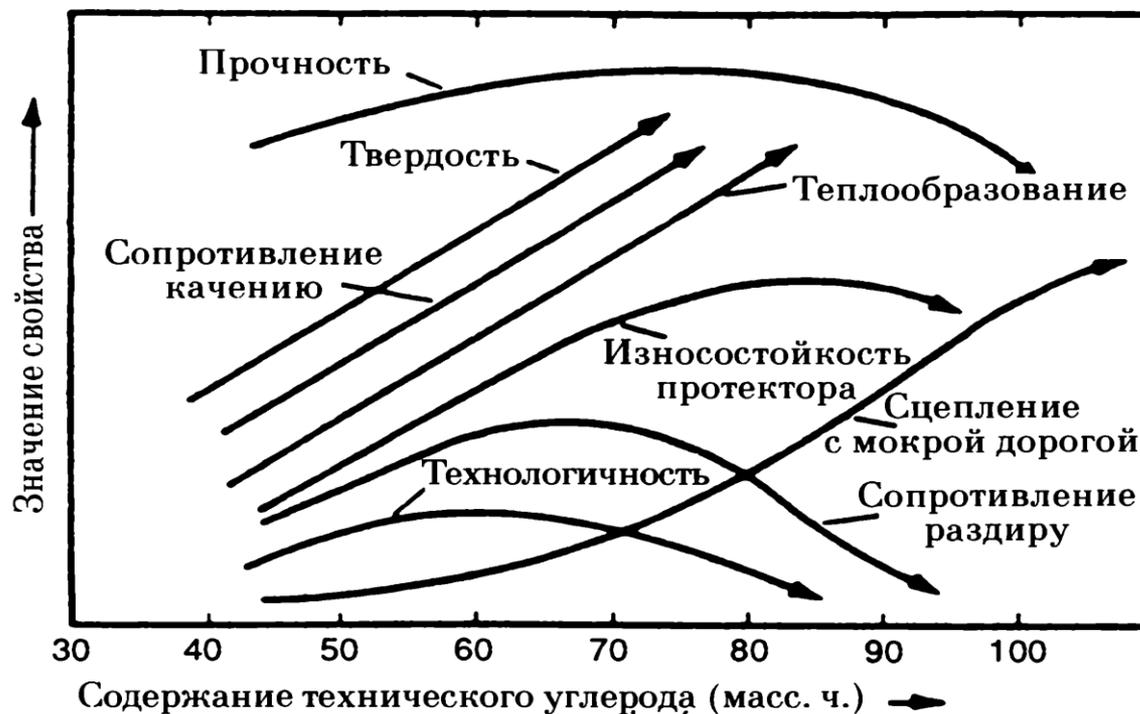


Рис. Влияние содержания ТУ на свойства резин

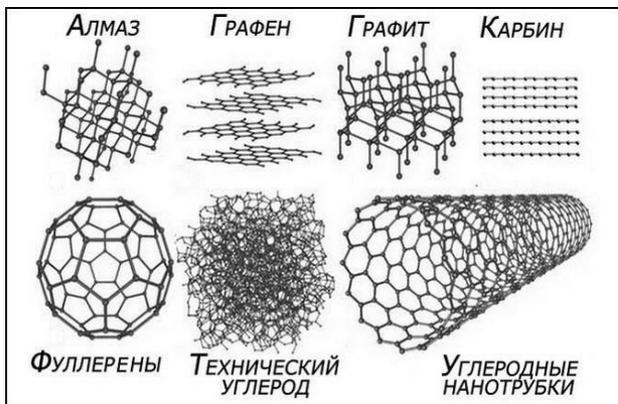


Модификация поверхности ТУ. Основные характеристики ТУ

-карбоксил
 -хинон
 -фенол
 -кетон

$\xrightarrow{\text{X-Si(OR)}_3}$

Поверхность
технического углерода



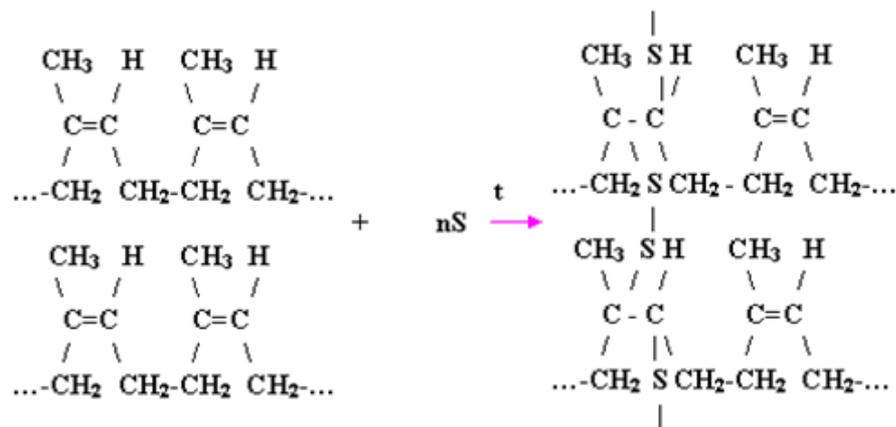
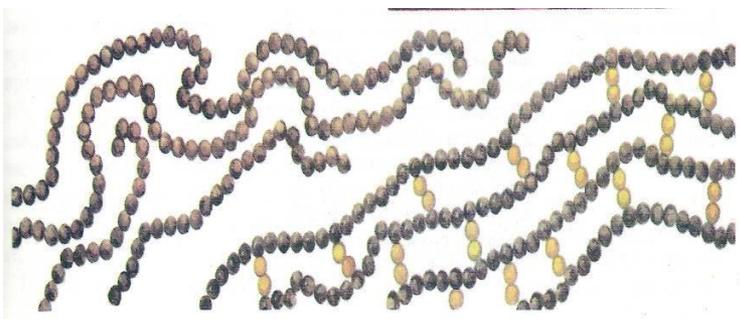
Йодное число	Мера площади поверхности (размер частиц). Чем больше йодное число, тем меньше размер частиц.
Адсорбция дибutilфталата (ДБФ)	Мера структурности или размер агрегатов технического углерода. Чем выше значение адсорбции ДБФ, тем выше структурность.
Цветовой тон	Оптическая плотность, значение которой увеличивается с уменьшением размера частиц.
Адсорбция (ЦТАБ)	Значение удельной площади поверхности с поправкой на влияние микропор.



Вулканизация и вулканизирующие агенты

Вулканизация резиновых смесей является **главной технологической операцией**, в результате которой образуются вулканизаты, обладающие повышенными прочностными свойствами, высокой эластичностью, твердостью, износостойкостью и другими эксплуатационными свойствами.

Сущность процесса вулканизации заключается в сложных физико-химических процессах, протекающих при определенных температурных режимах за счет присутствия в смесях вулканизирующей группы, в результате которых макромолекулы каучука соединяются (сшиваются) силами главных валентностей с образованием **единой трехмерной пространственной структуры**, определяющей комплекс физико-механических показателей вулканизата.

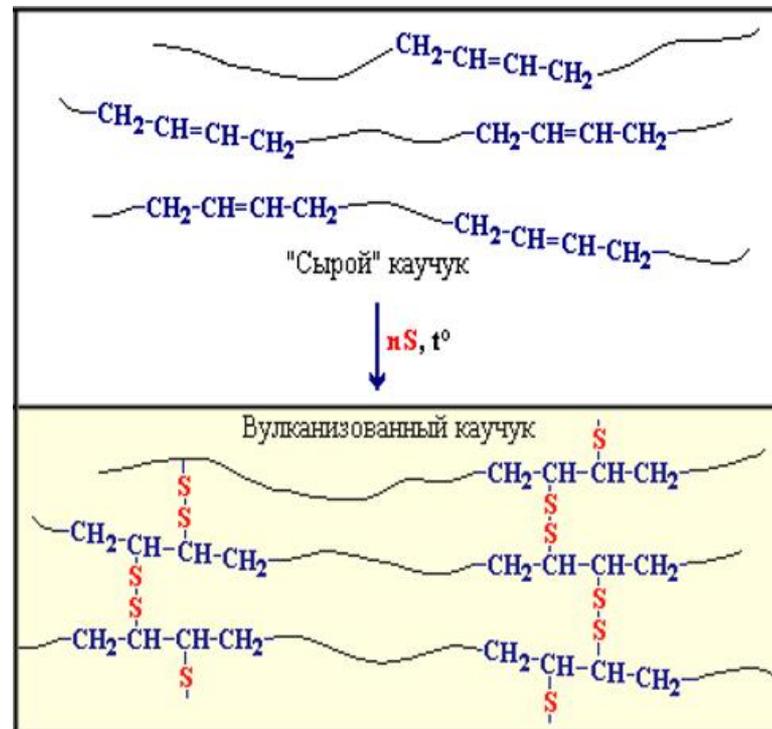


Степень сшивания каучука, или степень вулканизации - количество поперечных связей, образующихся при вулканизации.



Серная вулканизация

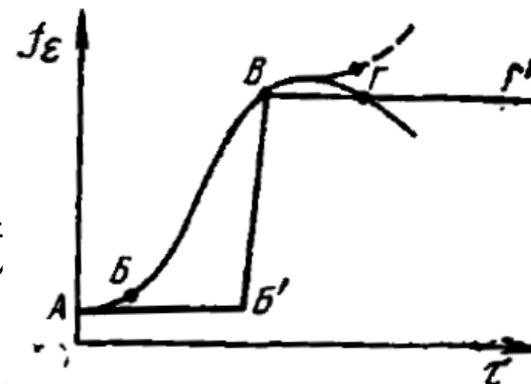
- Атомы серы присоединяются по двойным связям макромолекул и образуют между ними сшивающие дисульфидные мостики. Сетчатый полимер более прочен и проявляет повышенную упругость – высокоэластичность.
- В зависимости от количества сшивающего агента (серы) можно получать сетки с различной частотой сшивки.
- Предельно сшитый натуральный каучук – *эбонит* – не обладает эластичностью и представляет собой твердый материал.





Серная вулканизирующая система

- Состав серной вулканизирующей системы:
 - вулканизирующий агент (сера),
 - ускоритель вулканизации,
 - активатор вулканизации.
- **Ускоритель** – это вещество, с помощью которого можно влиять на:
 - кинетику вулканизации (длительность индукционного периода, скорость, оптимум и плато вулканизации);
 - характер вулканизационной сетки и, соответственно, свойства вулканизатов.
- **Активатор** – вещество, повышающее эффективность структурирования каучуков, улучшает механические свойства вулканизатов в условиях статического и динамического нагружения.





Ускорители вулканизации

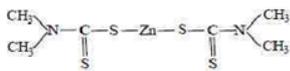
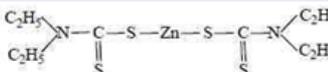
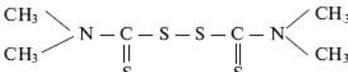
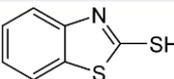
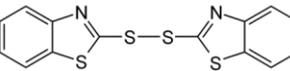
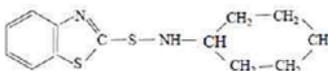
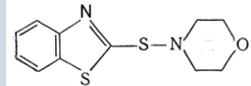
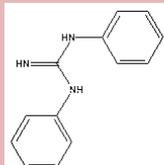
По химической природе ускорители вулканизации делятся:

1. Неорганические – оксиды магния, цинка, кальция, ртути, серебра, свинца. Редко используются как самостоятельные ускорители.
2. Органические – тиурамы, дитиокарбаматы, тиазолы, сульфенамиды, гуанидины.

Органические ускорители:

- улучшают механические свойства вулканизатов;
- повышают сопротивляемость старению;
- сокращают продолжительность вулканизации, т.е. с экономической точки зрения уменьшается расход электроэнергии на единицу продукции, увеличивается производительность оборудования.



Ультраускорители	Дитиокарбаматы	Метилцимат 
		Этилцимат 
	Тиурамы	Тиурам Д, ТМТД 
Ускорители высокой активности	Тиазолы	Каптакс 
		Альтакс 
	Сульфенамиды	Сульфенами 
		Сульфенамид М 
Ускорители средней активности	Гуанидины	Дифенилгуанидин 



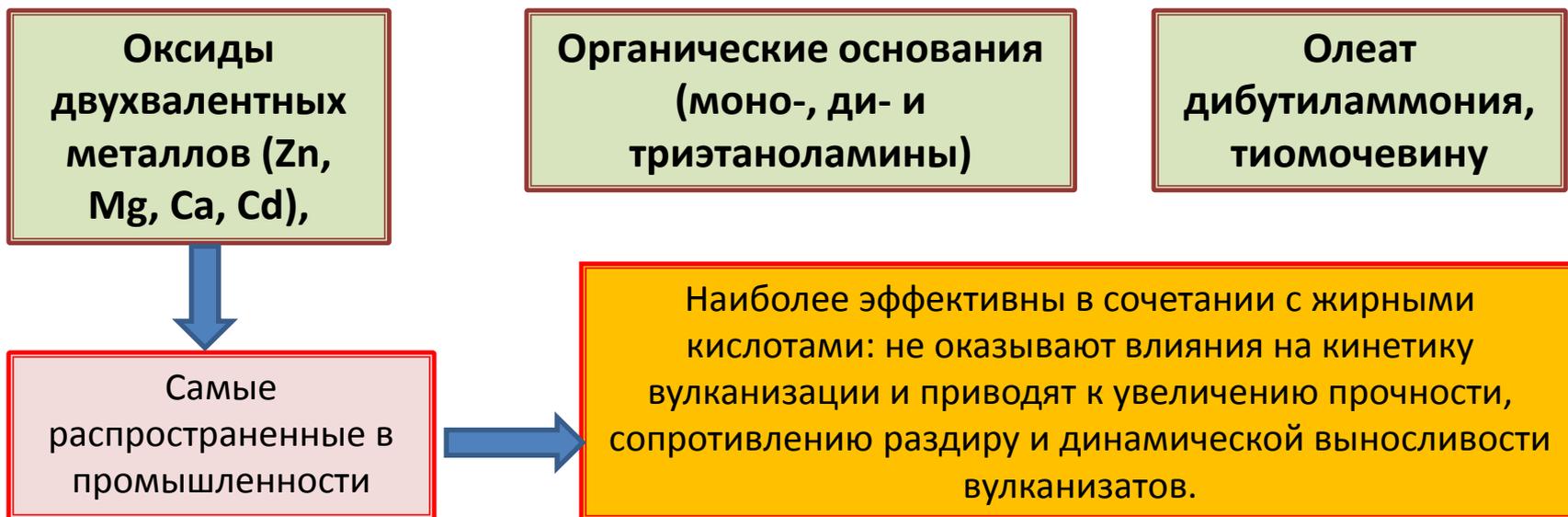
Эффективность действия ускорителей вулканизации повышается в присутствии активаторов вулканизации.

Активаторы вулканизации

Компоненты резиновых смесей, повышающие эффективность структурирования каучуков при вулканизации.

Повышают модуль, прочность при растяжении, сопротивление раздиру и динамические свойства вулканизатов.

Используют главным образом при вулканизации каучуков серой и серосодержащими соединениями.





Пластификаторы

Пластификаторы - вещества, которые вводят в состав полимерных материалов для придания (или повышения) эластичности и (или) пластичности при переработке и эксплуатации.

Пластификаторы:

облегчают диспергирование ингредиентов;

снижают температуру технологической обработки композиций;

улучшают морозостойкость полимеров, но иногда ухудшают их теплостойкость.

Некоторые пластификаторы могут повышать огне-, свето- и термостойкость полимеров.

Общие требования к пластификаторам:

- хорошая совместимость с полимером; низкая летучесть, отсутствие запаха, химическая инертность;
- стойкость к экстракции из полимера жидкими средами, например маслами, моющими средствами.

Количество пластификатора в композиции — от 1...2% до 100 % (от массы полимера).



Физико-химические свойства некоторых пластификаторов

Пластификатор	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Показатель преломления при 20 °С	Динамическая вязкость при 20 °С, мПа*с	T кип, °С	Tвсп, °С	T зас, °С
Эфиры ортофталиевой кислоты						
Дибутилфталат	1045-1049	1,492-1,492	19-20	340	168	-40
Ди-(2-этилгексил)фталат	982-986	1,486-1,487	80-85	386	205	-50
Эфиры ортофосфорной кислоты и спиртов или фенолов						
Дифенил-2-этилгексилфосфат	1092	-	-	256	200	-36
Трифенилфосфат	1201	-	8,6	407	225	-48
Эфиры алифатических карбоновых кислот и алифатических спиртов						
Ди(2-этилгексил)азелат	915	1,445-1,445	17-23	237	205	-60
Дибутилсебацнат	934-938	1,441-1,445	7-11	345-349	183	-12
Ди(2-этилгексил)себацнат	913-919	1,450-1,454	19-23	222-228	215	-60
Эфиры алифатических карбоновых кислот и гликолей						
Триэтиленгликоль-2Этилбутират	955	1,440	11,5	196	197	-65
Дибутиловый эфир полипропиленгликольадипината	1100-1200	-	1100-1800	-	-	-
Эфиры тримеллитовой кислоты и спирта						
Три(2-этилгексил)тримеллитат	987	1,485	286	260	260	-46
Тетра(2-этилгексил)пиромеллитат	987	1,485	675	-	260	-35



Мягчители

Мягчители – принятое в резиновой промышленности название пластификаторов, которые облегчают переработку каучуков, снижая температуру текучести резиновых смесей, но не улучшают морозостойкость вулканизаторов.

К мягчителям относятся, например, парафино-нафтеновые и ароматические нефтяные масла, канифоль, кумароно-инденовые и нефтеполимерные смолы, продукты взаимодействия растительных масел с серой (фактисы), нефтяные битумы (рубраксы).

Мягчители должны соответствовать ряду требований:

- хорошая совместимость с полимерами,
- химическая и термическая стойкость при переработке или при эксплуатации изделий,
- низкая летучесть,
- отсутствие неприятного запаха и низкая токсичность,
- малое изменение вязкости в широком интервале температур,
- незначительное влияние на кинетику структурирования,
- низкая стоимость.



Противостарители

Старение – результат воздействия на каучук кислорода, нагревания, света и особенно озона. Старение каучуков и резин ускоряется при присутствии соединений поливалентных металлов и при многократных деформациях.

Виды старения:

Тепловое старение, световое старение, озонное старение, радиационное старение, атмосферное старение, окисление, активированное металлами переменной валентности.

Стойкость вулканизатов к старению зависит от ряда факторов:

- природы каучука;
- свойств содержащихся в резине противостарителей, наполнителей и пластификаторов;
- природа вулканизирующих веществ и ускорителей вулканизации (от них зависит структура и устойчивость сульфидных связей, возникающих при вулканизации);
- степени вулканизации;
- растворимости и скорости диффузии кислорода в каучуке;
- соотношения между объемом и поверхностью резинового изделия (с увеличением поверхности увеличивается количество кислорода, проникающего в резину).



Замедление процесса окисления, исходя из механизма реакции, может идти по двум направлениям: ингибирование инициирования и ингибирование развития и разветвления цепи.

Противостарители (стабилизаторы, ингибиторы, антиоксиданты) могут быть подразделены на две большие группы: **противостарители, ингибирующие инициирование** (превентивные противостарители) за счет разложения гидроперекисей, поглощения светового излучения, дезактивации ионов металлов переменной валентности, и **противостарители, обрывающие цепи**.

Активность ингибиторов зависит от их строения. Многие соединения (меркаптаны, сульфиды, дитиокарбаматы, дитиофосфаты, эфиры фосфористой кислоты и др.) могут ингибировать окисление за счет взаимодействия с гидропероксидами с образованием неактивных продуктов и являются превентивными противостарителями.

Наиболее распространенными противостарителями, которые обрывают цепи, связывая пероксидные радикалы, являются фенолы и амины, способные легко отдавать водород:





Виды противостарителей

Противостарители различают **химического** и **физического** действия.

Противостарители **химического действия** (альдоль, неозон), взаимодействуя с кислородом, протидиффундировавшим в резину и перекисям каучука, задерживают его окисление.

Противостарители **физического действия** (парафин, воск), образуя поверхностные пленки, затрудняют диффузию кислорода.

Противостарители химического действия

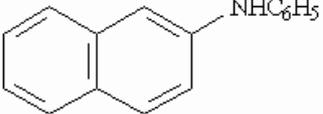
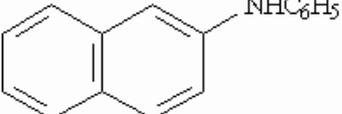
Действие химических противостарителей основано на ингибировании процесса окисления каучука. Они разрушают перекиси каучука в первый период их образования и производят обрыв цепи окисления каучука.

Большинство химических противостарителей принадлежит к следующим классам органических соединений: **1) первичные и вторичные ароматические амины; 2) ароматические диамины; 3) продукты конденсации ароматических аминов с альдегидами; 4) фенолы.**

Химические противостарители используются для предохранения резин от атмосферного старения.



Противостарители (антиоксиданты)

№	Торговое название КНР	Торговое название в РФ и др. странах	№CAS	Химическая формула	Свойства
1	Antioxidant A	Неозон А Rhenofit PAN (Германия)	90-30-2	N-фенил- α -нафтиламин 	Растворяется в бензоле, хлороформе, этиловом спирте, не растворяется в воде. Пылевоздушные смеси взрывоопасны. Умеренно токсичен. Является стабилизатором каучуков и резин. По классификации грузов относится к 9-му классу опасности.
2	Antioxidant D (PBN)	Неозон Д, Нафтам 2 (Украина)	135-88-6	Фенил- β -нафтиламин 	Является стабилизатором синтетических каучуков, термостабилизатором, антиоксидантом, противоутомителем резин промышленного назначения. Не является антиозонантом. 9-й класс опасности
3	Antioxidant OCD	Permanax ODPA (Бельгия) Rhenofit OCD (Германия)	101-67-7	Октилированный дифениламин 	Является антиоксидантом и противоутомителем резин на основе натурального и синтетического каучуков общего назначения, термостабилизатором и антиозонантом для резин на основе хлоропреновых каучуков (особенно в сочетании с N,N'-дифенил-п-фенилдиамином)



Противостарители физического действия

К **физическим противостарителям** относятся: парафин, церезин и другие воски, которые, выступая (выцветая) на поверхность резины, образуют пленку, защищающую резину от действия кислорода и озона воздуха. Обычно в резину для кабелей и проводов, работающих в атмосферных условиях, добавляют 3-5 % противостарителя на 100 вес. ч. каучука.

Физические противостарители защищают резину главным образом от воздействия света и озона.

Воскообразные защитные вещества

К противостарителям физического действия относятся воскообразные вещества: парафин, церезин, петролатум, озокерит-60, АФ-1, ЗВ-1, ЗВ-2, ОМ-7, антилюкс. Одновременно являются и мягчителями.

Вводятся в резиновые смеси в количестве 1-3 %. Защищают резины от свето-озонного и атмосферного старения и растрескивание под действием озона и солнечного света.



Рецептуростроение

Стоимость

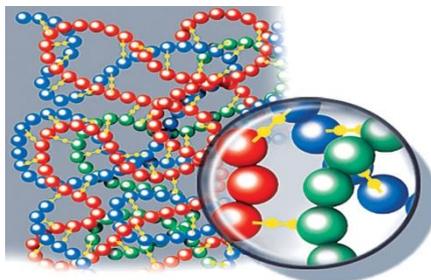
Экологическая безопасность

Перерабатываемость на технологическом оборудовании

Способ приготовления композиции

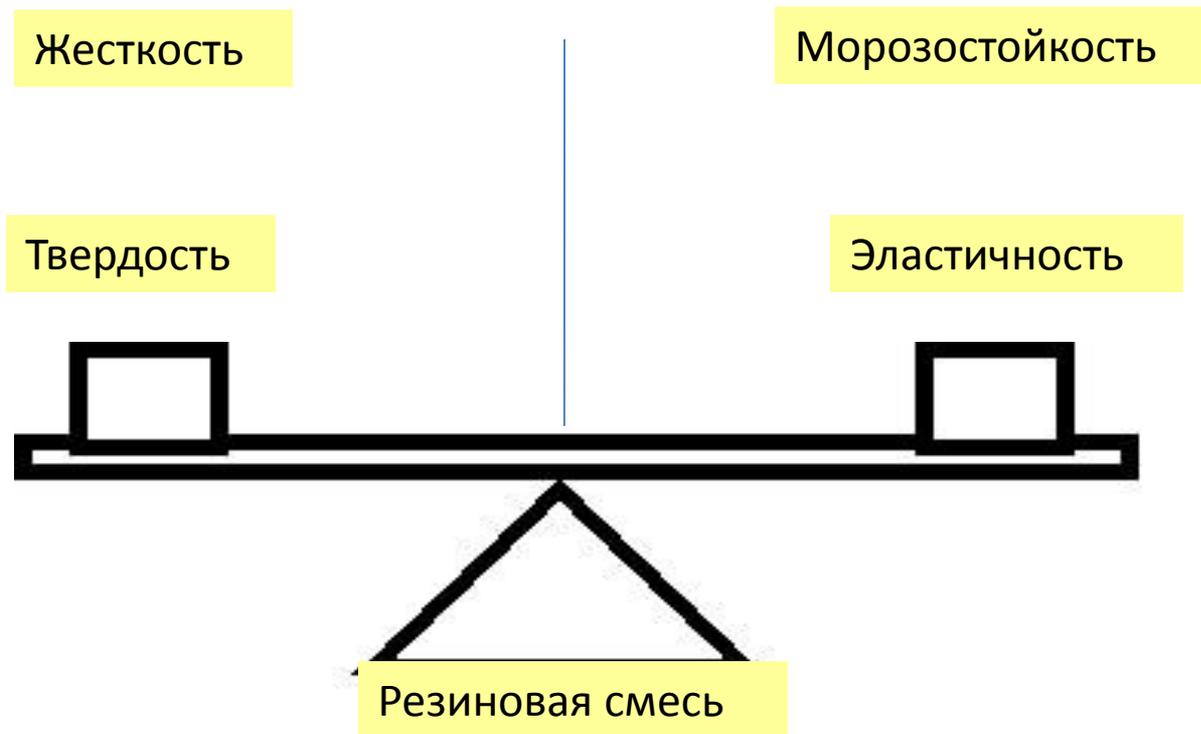
Способ вулканизации

Эксплуатационные свойства





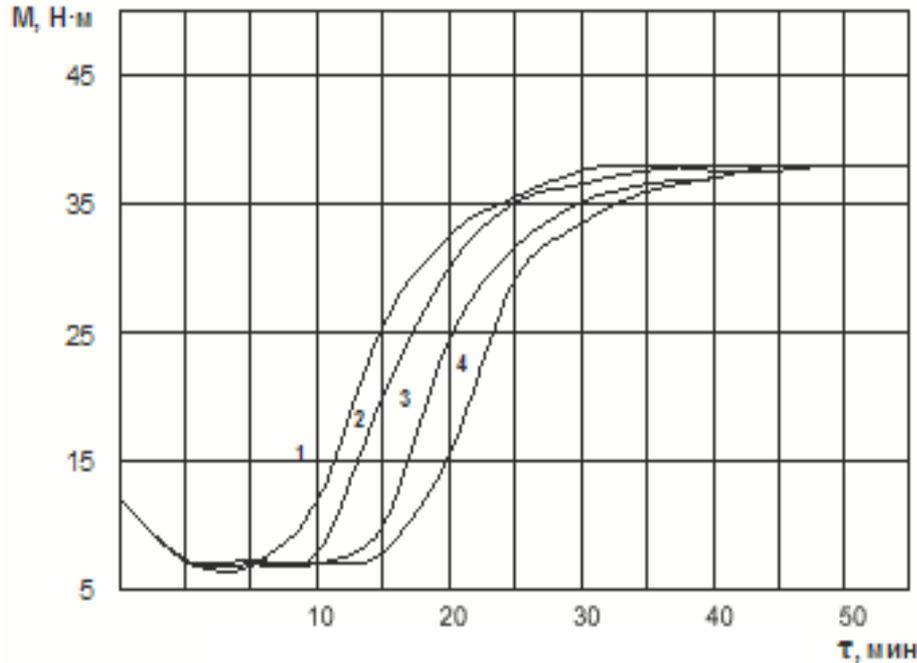
Рецептуростроение



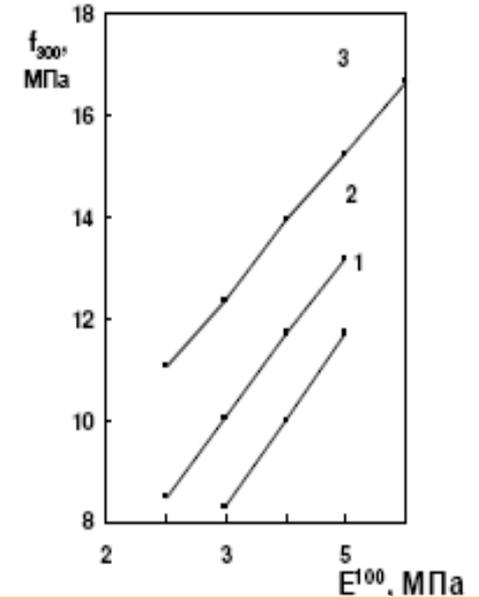
Один тип каучука не может обеспечить комплекс показателей предъявляемых к изделию



Разработка рецептов резиновых смесей



Зависимость вулканизационных характеристик резин, содержащих 0,5 мас.ч. сантокура от количества сантогарда PVJ, мас.ч.: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3



Зависимость напряжения при удлинении от динамического модуля упругости при 100 оС резин из СКИ-3-01: 1 – без модификатора; 2 – смола; 3 – модификатор РУ



Разработка рецептов резиновых смесей

Наименование показателей	Ингредиенты
Резиновая смесь	
Когезионная прочность	Наполнители, модификаторы
Каркасность	Наполнители, мягчители
Вязкость, текучесть при переработке	Наполнители, мягчители
Усадка	Наполнители
Сопротивление подвулканизации, скорость и степень вулканизации	Вулканизирующие системы, замедлители подвулканизации
Конфекционная клейкость, липкость к оборудованию	Модификаторы клейкости, антиадгезивы, мягчители
Адгезия резины в волокнам, металлам	Модификаторы адгезии, вулканизирующие вещества
Технико-экономические показатели	Наполнители, мягчители вулканизирующие вещества
Вулканизаты	
Упруго-прочностные свойства, износостойкость	Наполнители, мягчители модификаторы
Усталостные свойства	Структурно-модифицирующие системы, противоутомители, наполнители
Твердость	Наполнители, мягчители вулканизирующие вещества
Морозостойкость	Пластификаторы , вулканизирующие вещества
Термостойкость	Термостабилизаторы, вулканизирующие вещества
Стойкость к нефтяным средам, химическим агрессивным средам	Вулканизирующие системы, наполнители
Атмосферостойкость	Противостарители
Радиационная стойкость	Антирад
Огнестойкость	Антипирены
Стойкость к плесневым грибам	Фунгициды



Технологическая схема изготовления резин



Основные способы вулканизации

- Серная, холодная или горячая вулканизация
- Перекисная вулканизация
- Вулканизация бессерными вулканизирующими агентами
- Радиационная вулканизация

Неолефиновые полимеры (насыщенные полиорганосилоксаны, хлорсульфированный полиэтилен, полиэфир) можно вулканизовать только перекисями или действием радиации.



Технологические процессы изготовления и материалы формообразующих деталей пресс-форм

В формах для прессования (пресс-формах) получают изделия массой от нескольких граммов до 5-10 килограмм, простой и сложной конфигурации, с металлической арматурой, мало- и крупногабаритные, плоские и объемные, т.е. очень разнообразные.

Пресс-формы должны обеспечить:

- перевод массы в вязкотекучее состояние;
- деформирование массы и придание ей требуемой конфигурации (соответствующей полости, образующейся в замкнутой форме);
- фиксацию этой конфигурации, т.е. изделия; извлечение, удаление отпрессованного изделия из рабочей зоны.





На получение высококачественных резиновых деталей с необходимыми физико-механическими свойствами большое влияние оказывают конструкция и материал вулканизационной формы.

Правильно спроектированная и изготовленная форма должна обеспечивать:

1. получение резиновых и резино-металлических деталей заданной конфигурации и размеров;
2. быстрое и полное заполнение полости формы резиновой смесью;
3. быструю и удобную сборку и разборку формы, закладку заготовки, выемку вулканизированного изделия и очистку формы;
4. прием выпрессовок и легкое удаление заусенцев, не нарушающее рабочих кромок и поверхностей резиновой детали.
5. вулканизационные формы изготавливаются обычно из углеродистых сталей.

Применение легированных сталей диктуется их стойкостью против коррозии, которая может иметь место под влиянием химически активных ингредиентов, входящих в состав резиновой смеси, или от атмосферного воздействия. Для получения резиновых деталей с чистыми и гладкими поверхностями внутренние полости пресс-форм должны быть хорошо обработаны и отшлифованы. С целью повышения качества резиновых деталей и увеличения сроков службы пресс-форм их рабочие поверхности хромируются.



Основные виды вулканизационного оборудования

1. Вулканизационные котлы
2. Вулканизационные пресса
3. Автоклав-пресса

Специальные виды вулканизационного оборудования

1. Индивидуальные вулканизаторы для покрышек и камер
2. Форматоры-вулканизаторы покрышек
3. Автоклав-прессы для вулканизации покрышек
4. Вулканизационные прессы для транспортерных лент и плоских приводных ремней
5. Вулканизационные прессы для клиновых ремней
6. Камерные вулканизаторы для прорезиненных тканей
7. Барабанные вулканизаторы для плоских приводных ремней, транспортерных лент и резиновых листов
8. Камерные вулканизационные агрегаты для производства изделий (игрушек, мячей)
9. Карусельные пресс-автоматы для формовых изделий
10. Непрерывные вулканизаторы неформовых изделий



Резина – промышленный полимерный материал

Вулканизация. Основная технологическая схема изготовления РТИ



Форматор – вулканизатор для покрышек



Автоклавы

