

На правах рукописи



004606194

ДВОРНИКОВ ДМИТРИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

A handwritten signature in black ink, appearing to be the initials 'DE' or similar, written in a cursive style.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ВСПЕНИВАНИЯ И
ВУЛКАНИЗАЦИИ РЕЗИН НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ СПЕЦИАЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ

05.17.06- Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

24 ИЮН 2010

Санкт-Петербург

2010 г.

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (технический университет)".

Научные руководители : Доктор технических наук,

профессор Красовский В. Н.

доктор химических наук

профессор Сиротишкин Николай Васильевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук

профессор Богданов Валерий Владимирович

доктор технических наук

Шаховец Сергей Евгеньевич

Ведущее предприятие: ГУП ВНИЙСК им. акад. Лебедева С.В.

Защита диссертации состоится 28 июня 2010 г. в 15 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций

Д 212.230.05, при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (технический университет)". по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (технический университет)".

Отзывы в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по указанному адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, СПбГТИ (ТУ), Ученый совет, тел. (812) 494-93-75, факс: (812) 712-77-91.

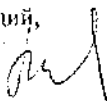
E-mail: dissovet@lti-gti

Автореферат разослан 28 мая 2010 г.

Ученый секретарь совета по защите

докторских и кандидатских диссертаций,

Канд. хим. наук, доцент



Ржехина Е.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из основных направлений совершенствования резиновых технических изделий, применяемых в современном машино- и приборостроении, является повышение их надежности и долговечности. Особенно это важно для резинотехнических изделий, обеспечивающих стабильную и длительную работоспособность высокоточных датчиков, работающих в условиях повышенных температур и агрессивных сред. Из анализа их работы следует, что применяемые в настоящее время пористые резиновые изделия не соответствуют специфическим предъявляемым к ним требованиям по комплексу прочностных и статических свойств. Для увеличения ресурса службы вспененных резинотехнических изделий необходимо исследовать возможность использования новых композиционных материалов и разработать их состав.

Работа выполнена в рамках задания Федерального Агентства Образования на проведение научных исследований по теме: «Создание научных основ направленного синтеза и модификации органических, элементоорганических полимеров и композитов нового поколения с заданными свойствами» 2006-2009 г.

Цель работы. Целью данной работы является совершенствование пористых резиновых изделий для автомобильных двигателей, изучение возможности применения для изготовления вспениваемых композиций существующих резиновых смесей; разработка составов эластомерных материалов, имеющих высокие качества пористой структуры, низкую плотность, стойкость к статической деформации и работающие в широком интервале температур; обоснование улучшенных технологических режимов вспенивания и вулканизации изделий.

Научная новизна работы. Установлены закономерности протекания процесса получения вспененных резиновых изделий протекающих в неизотермических условиях с учётом изменения свойств материала в ходе

процесса вспенивания и вулканизации резины на основе термостойких каучуков, имеющих специфические особенности - газопроницаемость, температурные режимы изготовления и работы изделий, а также механизм вулканизации. Разработана модель получения пористых резиновых изделий, учитывающая изменение физических характеристик вспениваемой композиции – плотность, теплопроводность, степень вулканизации в ходе проведения процесса, позволяющая прогнозировать режимы изготовления изделий и целенаправленно получать вспененные резиновые изделия с требуемыми физико-механическими свойствами. Разработаны активирующие системы, позволяющие снизить температуру разложения азодикарбонамида и увеличить количество выделяющегося газа, что позволяет снизить плотность и улучшить пористую структуру вспененных резин на основе силоксанового, гидрированного бутадиен-нитрильного и фторкаучуков. Предложены вулканизирующая система для смесей на основе комбинации фтор- и гидрированного бутадиен-нитрильного каучуков с раздельной вулканизацией каждого из каучуков. Разработаны вспенивающиеся композиции на основе силоксанового, гидрированного бутадиен-нитрильного каучука, а так же смесей на основе комбинации фтор и гидрированного бутадиен-нитрильного каучука.

Практическая ценность. Разработана методика расчета режимов вспенивания и вулканизации пористых резиновых изделий.

Разработаны составы новых резиновых смесей с улучшенными физико-механическими показателями для изготовления изделий применяемых в машиностроении. Результаты исследований внедрены на производственных предприятиях ООО «СВВ» и ЗАО «Производство №5 КТ», выпускающие уплотнения, изготовленные из разработанных композиций.

Апробация работы. Результаты работы доложены на семинарах кафедры Химии и технологии каучука и резины Санкт-Петербургского государственного технологического института, на интернет-форуме Электронной научной конференции «Актуальные вопросы современной

науки и образования» Научно-инновационного центра города Красноярска и в журналах «Каучук и резина» и «В мире научных открытий».

По теме диссертации опубликовано 3 печатных работы.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 30 рисунков и 12 таблиц.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, списка литературы, включающего 102 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты и методы исследования. В качестве исследуемых эластомерных материалов использовались как готовые резиновые смеси на основе силосановых каучуков СКТВ1-Щ, так и вновь разрабатывались композиции на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука Therban С3443 и фторкаучука СКФ26, содержащие углеродный наполнитель П803 и иные традиционно применяемые ингредиенты. Для вспенивания композиций применялись порофоры азодикарбонамид марки ЧХЗ 21, азодиизобутиронитрил марки ЧХЗ 57 и сульфонилигидразиды марок ЧХЗ 5 и ТSH. Теплофизические характеристики, вулканизуемость и вспениваемость смеси определяли по стандартным методикам, измерений и обработки данных, а так же по методикам, разработанным на кафедре химии и технологии каучука и резины СПбГТИ (ТУ). Полученные данные обрабатывались с помощью компьютерной программы, моделирующей состояние композиции. Для оценки физико-механических свойств использованы стандартные методы испытаний.

1 Разработка резиновых смесей на основе каучуков специального назначения для изготовления пористых резинотехнических изделий.

Вспененные резинотехнические изделия, работающие как уплотнители и амортизаторы, применяемые в машиностроении, как правило работают в сложных условиях: статическое нагружение и сохранение эластичности в

широком интервале рабочей температуры от -50 до +150 С. Потому к резинам предъявляют повышенные требования по накоплению деформации, сохранению эластичности и термостойкости. Вспенивание и вулканизация резиновых смесей предполагает неизотермические условия протекания процесса. При этом физико-механические свойства резин, вспененных различными способами и при разных условиях и имеющих различную пористую структуру, могут быть близки по значению. В диссертации разработаны эластомерные композиции на основе силоксанового, гидрированного бутадиен-нитрильного и фторкаучука с требуемым уровнем технических характеристик по плотности, уплотняющим свойствам, стойкости к накоплению деформации.

2 Построение математической модели вспенивания и вулканизации резинотехнических изделий

Основной по трудоемкости частью в решаемой задаче является расчет температурного поля массивного вспененного резинового изделия. Расчет развития вулканизации эластомера в каждом узле расчета температуры производят интегрированием модели кинетики вулканизации. В отличие от анализа монолитных резиновых изделий в рассматриваемом случае вулканизацию рассчитывают во всем множестве точек. Для поставленной цели выбран численный метод сеток интегрирования уравнения теплопроводности. Однако его применение не может быть простым из-за значительным изменением плотности и геометрических параметров изделия и теплопроводности материала.

Применительно к неформовой вулканизации учтен массоперенос газа по сечению изделия (через стенки пор). Типовой цикл расчета температурного поля по времени выполнен с помощью автономного программного кода, ранее успешно использовавшегося для решения инженерных задач теплопроводности.

Описание кинетики химического вспенивания эластомера предложено осуществить на основе системы дифференциальных уравнений, начиная со следующего уравнения разложения порообразователя:

$$\frac{d\theta_c}{dt} = k_c \exp\left[\frac{E_c}{RTT_{c,eqv}}(T - T_{c,eqv})\right] \cdot (1 - \theta_c^{n_c}) \quad (3.1)$$

Здесь θ_c – относительная концентрация порообразователя в резиновой смеси,

$$\theta_c = (c_0 - c)/c_0; \quad (3.2)$$

c , c_0 – его текущая и начальная концентрации, кг/м³; t – время, с; k_c – коэффициент скорости разложения порообразователя при характерной температуре $T_{c,eqv}$ (в абсолютной шкале), с⁻¹; E_c – энергия активации процесса порообразования, Дж/моль; R – молярная константа, $R=8.314$ Дж/(К моль); T – текущая температура резиновой смеси; n_c – эффективный порядок реакции разложения порообразователя.

Уравнения описывающие интенсивность газообразования и изменение кажущейся плотности эластомера распределенным источником газовой фазы:

$$q_g = -k_g \frac{dc}{dt} \cdot \frac{\rho}{\rho_{max}}, \quad (3.3)$$

где k_g – коэффициент газообразования, м³/кг; ρ , ρ_{max} – текущая кажущаяся плотность вспениваемого материала и плотность монолитной резины, кг/м³.

Применительно к испытаниям образцов выбраны три геометрические формы: шар, цилиндр с высотой превышающей радиус и пластина, причем для шара подразумевается неформовая вулканизация в жидком теплоносителе. При испытании цилиндра его рост происходит в осевом направлении в металлической обогреваемой форме под плунжером, нагруженным заданным усилием. Пластину (например, в форме диска) испытывают с возможностью ее роста в направлении толщины также при заданном внешнем давлении.

Для трех указанных форм образцов предусмотрен учет массопереноса газовой фазы через стенки пор аналогично описанию процессов диффузии. Для этого использовано следующее уравнение:

$$k_o \frac{\partial c_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_o D \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) + k_o q_g \quad (3.4)$$

Здесь c_e – избыточная относительная концентрация газа в порах, являющаяся движущей силой массопереноса, пропорциональная избыточному удельному давлению p в газовой фазе; D – коэффициент массопереноса, м²/с (аналог коэффициента диффузии); x – линейная координата, м, отсчитываемая в направлении градиента переменной c_e в сечении изделия.

Переменная k_o – это коэффициент отображения геометрической формы образца на пластину, имеющую только поперечный массоперенос.

Для формовой же вулканизации образцов типа цилиндр и диска приняты существенные упрощения

Использовано уравнение теплопроводности следующего вида, согласованное в отношении системы координат с дифференциальным уравнением (3.4):

$$k_o \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_o \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + k_o q_v \quad (3.5)$$

Здесь k_o – такой же коэффициент отображения, как и в уравнении (3.4); $T(x, t)$ – искомая температура как функция линейной координаты и времени; ρ – плотность материала, кг/м³; c – его удельная теплоемкость, Дж/(кг К); λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м К); q_v – мощность распределенного источника теплоты, Вт/м³.

Введение коэффициента отображения для задачи теплопроводности равносильно переходу от решения исходного уравнения в криволинейной ортогональной сетке координат – изотерм и линий теплового потока – к решению в декартовой системе координат пластины.

3 Методика расчета технологических параметров изготовления пористых резиновых изделий

Расчет поля температуры в описанных условиях выполнен в виде обращения к автономным процедурам TRT и TRTQ. Вторая из процедур отличается от первой учетом распределенного источника теплоты. Если считать перенос газовой фазы аналогичным по своему механизму процессу диффузии, то процедура TRTQ становится применимой и в рассматриваемом приложении. Одновременно она включает распределенный источник газовой фазы за счет разложения порообразователя.

Применительно к технологии пористых резин на основе уравнений (3.1) – (3.5) разработана компьютерная программа, моделирующая состояние образца резиновой смеси в форме шара, погруженного в жидкий теплоноситель. Ее главная цель – численное интегрирование указанной системы уравнений и получение расчетной закономерности роста объема образца по мере его прогрева и химического вспенивания, а также построение кривой для зависимости объема выброшенных газов через поверхность образца от времени. Такой характер результатов для интегральных показателей вспенивания образца удастся получить и экспериментальным путем. В целом это составляет основу динамического поиска констант свойств резиновой смеси, описывающих кинетику порообразования и включенных в предложенные уравнения.

Для случая формовой вулканизации диска создана отдельная программа, приняв использование теплового граничного условия первого рода на поверхности изделия и предусмотрев задание постоянного внешнего удельного давления $p_{\text{вн}}$. Программа моделирует процесс следующего вида (рисунок 1) – при времени t_0 смесь еще не прогревая. При времени t слон, граничащие с горячей металлической формой, уже вспенились, а резина в центре еще не достаточно прогревая. При t_c объем резины полностью прогрет, вспенился и свулканизовался.

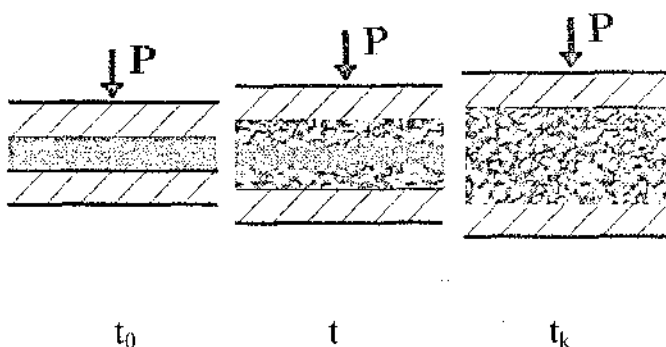


Рисунок 10 – Принцип вспенивания образца в виде диска формовым методом.

При расчете текущей кажущейся плотности использовано наряду с уравнениями (3.1) – (3.3) уравнение состояния идеального газа, сформулированное для одного моля газа, объем которого V . Из него следует соотношение плотностей газа при сравнении двух состояний – первое при нормальных условиях ($p_{at} \cong 0.1$ МПа и $T_{at} = 293$ К) и второе при текущей температуре T (в абсолютной шкале) и внешнего давления p_{out} :

$$\frac{\rho_r}{\rho_{at}} = \frac{p_{out}}{p_{at}} \cdot \frac{T_{at}}{T}$$

Здесь ρ_r – плотность газа в точке образца; p_{at} – атмосферное давление; T_{at} – комнатная температура. От этого соотношения далее следует переход к кажущейся плотности резины с учетом изменения концентрации s в (3.1) – (3.3). Для текущей плотности пористой резины образуется выражение:

$$\rho = \frac{\rho_{max}}{1 + \theta_k} \cdot \frac{T}{T_{at}} \cdot \frac{p_{at}}{p}$$

где θ_k – отношение объема газа в порах (в нормальных условиях) к объему самой резины.

4 Вспенивание и свойства резиновых смесей на основе термостойких каучуков специального назначения.

Вспенивание силиконовых резиновых смесей.

Наиболее распространенный способ вулканизации силиконовых смесей – органическими пероксидами. Это обстоятельство обуславливает применение порофоров класса азосоединений, так как бензолсульфонилгидразиды и N – нитрозосоединения ингибируют перекисную вулканизацию.

Азосоединения в данной работе представлены порофором марки ЧХЗ-21- азодикарбонамид (АДКА) и азодинизобутиронитрил марки ЧХЗ 57.

Максимальное объемное увеличение невулканизуемых силиконовых смесей при вспенивании различными порофорами представлено в таблице 1.

Таблица 1 - Максимальное объемное увеличение смесей на основе силиконового каучука.

Тип порофора	Количество порофора, мч	Температура, °С	Увеличение объема, %
ЧХЗ 21	5	180	32
	10	180	59
	15	180	92
ЧХЗ 57	5	120	82
	10	120	98
	15	120	108

Вследствие большого свободного объема между макромолекулами и абсорбции выделяющегося газа, вспенивание возможно при содержании порофоров более 4 масс.ч на 100масс.ч. каучука. При меньших концентрациях вспенивание возможно только при отсутствии внешнего давления (таблица 2). При больших содержаниях порофора ЧХЗ -21 степень вспенивания возрастает при увеличении его содержания до 15 масс.ч., дальнейшее увеличение содержания порофора не приводит к возрастанию степени вспенивания.

Таблица 2 - Максимальное увеличение объема.

Вспенивающая композиция, мч		Увеличение объема, %		
Порофор	Активатор	Без давления	60 кПа	120 кПа
10 мч ЧХЗ-21	нет	59	17	4
3 мч ЧХЗ-21	3 ZnO	54	8	8
6 мч ЧХЗ-21	6 ZnO	68	19	6
3 мч ЧХЗ-21	3 Глицерина	82	82	59
6 мч ЧХЗ-21	6 Глицерина	84	120	177
3 мч ЧХЗ-21	3 Мочевины	45	9	7
6 мч ЧХЗ-21	6 Мочевины	64	12	9

Разложение порофора ЧХЗ-21 можно ускорить при введении различных добавок, при этом, как правило, возрастает так же и количество выделяющегося газа. Введение таких веществ может оказать влияние на термические свойства силоксанового каучука и процессе вулканизации. Предварительными испытаниями было установлено, что этим условиям соответствуют оксид цинка, карбамид, глицерин и органические соли металлов переменной валентности.

Влияние этих соединений на смесь состава каучук – порофор – активатор в соотношении 1:1:1 исследовалось с помощью термогравиметрического анализа. Данные обработки дериватограмм представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Данные обработки дериватограмм смесей СКТВ, вспениваемых АДКА с различными вспомогательными веществами.

Состав смеси	Температура экзотермического всплеска, °С	Температура при 10% потери массы, °С
СКТВ - АДКА	235	250
СКТВ - АДКА - ZnO	181	183
СКТВ - АДКА - карбамид	169	176
СКТВ - АДКА - глицерин	191	125

На основе полученных данных были выбраны 3 вспенивающие группы, на основе которых изготовлены пористые пластины, физико-механические свойства которых представлены в таблице 4:

Таблица 4 - Физико-механические параметры вспененных силиконовых образцов.

Физико-механические свойства	Состав вспенивающей композиции, мч	
	4 ЧХЗ 21+ 4 Глицерина	10 ЧХЗ 57
Кажущаяся плотность, кг/м ³	520	700
Содержание открытых пор, %	5,2	9,0
Усадка, %	6,4	7,0
Остаточная деформация сжатия, %	19	28
Средний диаметр пор, мм	0,55	0,25

Пористые резины, полученные с использованием активаторов разложения порофора имеют равномерную мелкопористую структуру с тонкими стенками и равномерным распределением в объеме.

Вспенивание и вулканизация резин на основе фтор- и гидрированного бутадиен-нитрильного каучука (ГБНК).

Получение пористых резин на основе фтор- и ГБНК имеют ряд особенностей, связанных с их низкой газопроницаемостью, а также особенностями их вулканизации. Фторкаучуки вулканизируются аминами, двухатомными фенолами и плохо вулканизируются пероксидами. Полностью гидрированные БНК вулканизируются пероксидами, содержащие небольшое количество двойных связей вулканизируются пероксидами и серой в присутствии ускорителей высокой активности. Фторкаучуки имеют высокую вязкость, что затрудняет их переработку и вспенивание.

Для улучшения технологических свойств резиновых смесей в настоящей работе применяется смешение каучуков. Обычно резиновые смеси на основе комбинаций каучуков имеют небольшую усадку, хорошо формируются.

Улучшение технологических свойств фторкаучуков достигнуто путем смешения с ГБНК. При получении резин на основе смесей каучуков исходили из предположения, что их свойства, а также свойства резиновых смесей будут пропорциональны (аддитивны) соотношению каучуков в смеси.

Вспенивание смесей на основе ГБНК.

Смеси на основе чистого ГБНК можно вспенивать наиболее распространенными порофорами типа азодинитрилами (ЧХЗ 57), сульфонилигидразидами (ЧХЗ 5, TSH), производными азодикарбоновой кислоты (ЧХЗ 21). Однако для разных порофоров необходимо применять различные вулканизирующие группы, т.к. некоторые типы порофоров несовместимы с перекисной вулканизацией.

В работе были использованы как смеси с серной, так и с перекисной вулканизацией. Порофор ЧХЗ 57 было решено не использовать по причине более низкой температуры разложения порофора, чем температура вулканизации ГБНК как перекисью, так и серой.

Порофор ЧХЗ 21 в чистом виде имеет слишком высокую температуру распада для вспенивания смеси. Дополнительное введение оксида цинка в соотношении 1:1 с порофором значительно улучшило показатель вспениваемости (таблица 6).

Таблица 6. Физико-механические параметры вспененных образцов.

Физико-механические свойства	Состав вспенивающей композиции, мч		
	10 ЧХЗ 21	5 ЧХЗ 21 + 5 ZnO	5 TSH
Кажущаяся плотность, кг/м ³	720	490	470
Содержание открытых пор, %	5,2	22	12
Усадка, %	8	11	8
Остаточная деформация сжатия, %	21	23	29
Средний диаметр пор, мм	0,05	0,01	0,78

На фотографии срезов хорошо видно основное отличие вспенивания ГБНК разными порофорами – размер пор полученных при использовании

АДКА в 10 раз меньше пор от TSH, но и количество сообщающихся пор больше в 2 раза. Сопротивление к накоплению остаточной деформации для образца, вспененного TSH можно объяснить более низкой плотностью, а так же склонностью к накоплению ОДС для серной вулканизации.

Вспенивание резин на основе фторкаучука.

Наиболее распространенный фторкаучук – СКФ 26 – продукт сополимеризации винилиденфторида и гексафторпропилена обладает некоторыми особенностями напрямую влияющими на вспенивание:

- холодная эластичность, обусловленная наличием большого количества физических фтор-водородных связей;

- высокая вязкость из-за плотной упаковки макромолекул, еще более возрастающая при наполнении смеси.

Для вспенивания таких смесей необходимо либо использование порофоров с высоким газовым числом или увеличивать дозировку порофоров. Испытания по разложению порофоров в 30% наполненном низкоактивным углеродом СКФ26 показали что ни один порофор не вспенивает смесь более чем на 45%. Введение дополнительных реагентов, снижающих температуру распада порофора, так же не дает значительного улучшения.

Остывшие вспененные образцы удалось извлечь из испытательного бункера и разрезать неповредив. На фото видно плохое распределение пор в массе и значительные объемы монолита.

Радикальным шагом к улучшению вспениваемости смесей на основе СКФ 26 может стать модификация подобных смесей введением пластификаторов или иных добавок.

Модифицирование фторкаучука .

Высокая газопроницаемость смеси так же может приводить к ухудшению качества пористой структуры из-за того, что большая часть газа

диффундирует сквозь стенки образующихся ячеек и тем самым не вызывая необходимого давления.

Скорость вулканизации должна быть сопоставима со скоростью порообразования. Так в случае если скорость вулканизации много выше скорости разложения порофора, то давления газа будет недостаточным для вспенивания композиции. При малой скорости вулканизации вспененная смесь начнет оседать до того как начнется подвулканизация резины, что отрицательно скажется на структуре пор. Однако скорость вулканизации смеси без вспенивающей композиции как правило отличается от скорости смеси с порофором. Это обусловлено взаимным влиянием ингредиентов смеси и меньшим коэффициентом теплопередачи из-за наличия полостей во вспененном полимере.

Тип вспенивающей композиции (тип порофора) во многом определяет свойства будущего изделия (тип пористой структуры, окрашенность и запах изделия).

Составные части вспенивающей композиции могут по-разному вести себя в разных каучуках, улучшая или ухудшая всхожимость.

Способ получения вспененной композиции обычно отражается на пористой структуре полученного изделия. Так изделие, вспененное и вулканизованное при большом давлении, как правило, имеет более мелкие ячейки.

На основании вышесказанного, в работе использовались смеси на основе СКФ-26, ГБНК марки «Гербан» фирмы Байер, вулканизатор - пероксимон F40, цинковые белила марки БЦОМ, порофор - азодикарбонамид ЧХЗ-21.

Не смотря на предположенное о том, что смеси фтор- ГБНК занимают промежуточное положение по термостойкости между углеводородными и фторкаучуками, данные обработки дериватограмм (таблица 7) показали несколько ухудшился термостойкие свойства смесей по отношению к исходным компонентам.

Таблица 7 - Данные термогравиметрического анализа смесей каучуков

Соотношение содержания каучуков в смеси, масс. %		Температура начала потери массы, °С	Температура 10% потери массы, °С	Температура максимальной скорости распада, °С
СКФ	ГБНК			
100	0	398	426	448
90	10	366	397	425
75	25	314	350	412
50	50	329	345	409
0	100	338	360	393

Кинетика вулканизации монолитных резиновых смесей получена при испытаниях на дисковом сдвиговом реометре при температуре 170 С. А физико-химические свойства представлены в на рисунке 2.

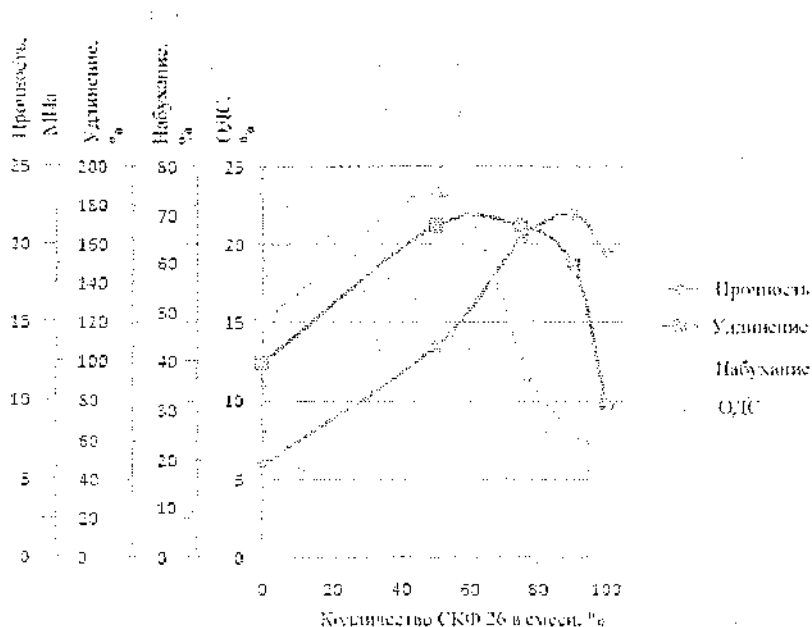


Рисунок 2- Зависимости прочности, относительного удлинения, ОДС и набухания от количества СКФ 26 в вулканизате с ГБНК

По рисунку 2 видно что введение в смесь на основе СКФ 26 небольшого количества (до 10 % по массе)вулканизуемой смеси на основе ГБНК весьма благоприятно сказывается на прочности и эластичности вулканизатов. Увеличение содержания ГБНК в смеси ухудшает стойкость к растворителям и накоплению деформации.

Вспенивание смесей на основе фтор- и ГБНК.

Приведенные выше данные по вспениванию фторкаучука показали что наиболее эффективно использовать n-Уретиланфенилсульфонилгидразид марки ЧХЗ 5. Однако использование в смеси ГБНК, вулканизуемого перекисью, исключает данный порофор (как, в принципе, и N,N'-динитрозопентаметилентетрамин, марки ЧХЗ 18) из дальнейших исследований.

Близкие по значению результаты вспенивания могут быть получены использованием АДКА с добавками, снижающими температуру разложения порофора. В качестве таких добавок наилучшим образом себя показали оксид цинка, уксуснокислый кобальт и карбамид.

Финальные смеси изготавливались совмещением двух маточных смесей до соотношения каучуков 90:10. Вспенивающие группы вводились в маточную смесь на основе СКФ 26 в количестве 5 масс ч порофора ЧХЗ 21 + 5 масс ч ускорителя разложения порофора.

Модификация смеси увеличила всхожимость резин примерно в три раза (с 35-40% до 115-125%). Не смотря на приблизительно одинаковый показатель вспениваемости, действие различных ускорителей значительно влияет на структуру пор, что хорошо видно на фото срезов, и физико-механические свойства вулканизатов, показанных на таблице 8.

Добавление оксида цинка во вспенивающую группу наилучшим образом увеличивает вспениваемость смеси и позволяет получить поры правильной сферической формы. Однако поры в вулканизатах, вспененных АДКА с карбамидом, имеют значительно лучшее распределение и в три раза

меньший размер. Неправильная вытянутая форма пор и неравномерная пористость от поверхности образца вглубь в образце, вспененным АДКА с уксуснокислым кобальтом, позволяют предположить что вулканизация идет быстрее вспенивания. Так же последний образец имеет более низкую плотность. Таким образом, наиболее оптимальный вариант вспенивания – смесь на основе каучуков СКФ 26 и ГБНК в соотношении 90:10, вулканизуемых каждый своим вулканизатором, вспеневаемые АДКА с добавлением карбамида.

Таблица 11 - Физико-механические свойства вулканизатов на основе смеси СКФ 26 и ГБНК в зависимости от типа активатора разложения порофора ЧХЗ 21.

Физико-механические свойства	Тип активатора порофора		
	ZnO	Уксуснокислый кобальт	Карбамид
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1030	1280	1100
Содержание открытых пор, %	19	18	15
Остаточная деформация сжатия, %	17	18	16
Усадка, %	9,5	5,2	8,0
Средний диаметр пор, мм	0,35	0,1	0,1

Выводы

1. Разработана модель получения пористых резиновых изделий, учитывающая изменение физических характеристик вспениваемой композиции – плотность, теплопроводность, степень вулканизации в ходе проведения процесса, позволяющая прогнозировать режимы изготовления изделий и целенаправленно получать вспененные резиновые изделия с требуемыми физико-механическими свойствами.
2. Предложены вспенивающие системы для силоксанового каучука, обеспечивающие получение равномерной пористой структуры, повышенную термостойкость и высокие физико-механические свойства пористых резин и показана их эффективность.

3. Предложены вулканизирующие системы для смесей фтор- и гидрированного бутадиен-нитрильного каучуков с отдельной вулканизацией каждого из каучуков. Полученные резины, как монолитные так и пористые, имеют более высокие физико-механические свойства по сравнению с резинами, вулканизованными перекисями.
4. Разработаны активирующие системы разложения порофора, позволяющие снизить температуру разложения и повысить количество выделяющегося газа порофора ЧХЗ-21 в силоксановых каучуках с использованием оксида цинка, глицерина и карбамида.
5. Разработаны вулканизирующие и вспенивающие системы для получения резин, используемых в автомобильной промышленности и приборостроении, на основе фторкаучука и смесей фторкаучука с гидрированным бутадиен-нитрильным каучуком с использованием порофоров класса азо-, сульфонилгидразидов и N-нитрозосоединений.
6. Осуществлено практическое применение, внедрением разработок в производство предприятиями ООО «СВВ» и ЗАО «Производство №5 КТ».

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах.

1. Д. Е. Дворников, А. М. Воскресенский, В.И. Клочков, Н. В. Сиротинкин. Моделирование вулканизации пористых резиновых изделий. // Каучук и резина, 2009. - №4. - С. 35-37.
2. Дворников Д.Е., Кривов А.В., Клочков В.И., Сиротинкин Н.В. Модифицирование фторкаучуков гидрированным бутадиен-нитрильным каучуком. // Каучук и резина, 2009. - №5. - С. 28-30.
3. Дворников Д. Е. Особенности разложения азодикарбонамида в силоксановом каучуке. // Дворников Д. Е., Клочков В. И., Кривов А. В. // В мире научных открытий, 2010. - №3. - С 66-70.