

Заняття №38 група ТХД-118,219

Тема: Компоненти гумових сумішей

План:

- 1 Вулканізуючі речовини
- 2 Прискорювачі вулканізації
- 3 Активатори вулканізації
- 4 Сповільнювачі передчасної вулканізації
- 5 Характеристика пом'якшувачів і пластифікаторів, наповнювачів, антиоксидантів і противтомлювачів
- 6 Характеристика барвників, модифікаторів, антистатиків, антипіренів

Література:

- 1 Салтыков А.В., Бузин З.Е., Милсокова Н.А. Общая технология резины.- М.: Химия, 1982

1 Вулканізуючі речовини.

Для утворення полімерів просторової будови (гуми), тобто для зшивання макромолекул поперечними зв'язками, проводять основний процес гумового виробництва — **вулканізацію**.

Як вулканізуючий агент використовуються:

сірка,
оксиди металів (ZnO, MgO, PbO) використовуються при виробництві хлоропренових і карбоксилатних каучуків,
органічні пероксиди використовуються при вулканізації силоксанових, уретанових каучуків,
діаміни,
диізоціанати,
ФФ смоли.

Сірка є головним вулканізуючим агентом: 93% усіх каучуків вулканізуються сіркою.

Від кількості сірки залежать властивості гум; так, при 1—3,5 % сірки одержують м'які гуми, при 15—20 % — напівтверді, при 30—50 % — тверді, які називають ебонітами, що за якостями подібні до термореактивних полімерів і значно перевершують гуму за міцністю, електроізоляційними властивостями, хімічною стійкістю, проте не мають еластичності.

У гумовій промисловості застосовують мелену сірку, сірчаний цвіт і осаджену сірку.

2. Прискорювачі вулканізації.

Поряд із сіркою й іншими вулканізуючими речовинами в гумові суміші в невеликих кількостях (від 0,5 до 2 %) вводять **прискорювачі вулканізації** — це речовини, які прискорюють процес вулканізації. Вони бувають неорганічні, але найчастіше — органічні.

З неорганічних прискорювачів і вулканізації широке застосування одержали оксиди металів: магнію, цинку, барію та ін.

З органічних прискорювачів перевага віддається групі тіазолу (каптакс, альтакс, сульфенаміди).

Прискорювачі слід рівномірно розподіляти в гумовій суміші і не розпорошувати при змішуванні, тому їх вводять у вигляді дисперсних паст у вазеліновому або парафіновому маслі.

Для прискорення процесу вулканізації та зменшення температури в гумові суміші в невеликих кількостях додають прискорювачі (оксиди магнію, цинку, барію, речовини групи тіазолу – каптакс, альтакс тощо)

При використанні прискорювачів дозволило скоротити меншу кількість сірки і загстеретися від вицвітання сірки.

До технологічних властивостей прискорювачів відносять: активність, критична температура дії прискорювача і вплив на стійкість резинових сумішей до передчасної вулканізації, здатність впливати на фізико-механічні показники вулканізативи і на їх старіння.

3 Активатори вулканізації – це речовини, які сприяють утворенню поперечних звязків при вулканізації і підвищують міцність при розтягуванні.

З неорганічних активаторів вулканізації широке застосування одержали оксиди металів: магнію, цинку, барію, стеаринова кислота, суміш етиленгліколя і стеарата амонія, органічні основи.

4 Сповільнювачі передчасної вулканізації – це речовини, які вводять у гумову суміш для попередження передчасної вулканізації. **Як сповільнювачі використовуються:** органічні кислоти і їх ангідриди, а також різні продукти взаємодії органічних кислот з аніліном, амінами, сечвиною.

5 Пластифікатори входять у пластмаси для підвищення пластичності матеріалу при його переробці і еластичності при експлуатації. Для проведення пластифікації необхідно щоб пластифікатор термодинамічно був сумісним з полімером тобто щоб отримати дійсний розчин пластифікатору у полімері. Сумісність залежить від природи як полімеру так і пластифікатору. Кількість пластифікатору, який додається, обмежується взаємною розчинністю цих сполук. На практиці широко застосовують пластифікатори, які добре сумісні з полімером або які обмежено сумісні. При необмеженій розчинності виникає термодинамічно стійка система. Якщо ж кількість доданого пластифікатору перевищує концентрацію що відповідна до рівновагової межі його сумісності з полімером, то надлишок пластифікатору виділиться з системи при переробці зберіганні або експлуатації матеріалу (випотівання). Якщо ж розчинність мала або пластифікатор не може бути сумісним то виникає колоїдна система, яка здатна до розпаду. Пластифікацію можна проводити різними способами, від цього властивості системи полімер пластифікатор. Найбільш широко застосовують в промисловості пластифікатори: **дібутилфталат, ді(2-етилгексил)адипинат, трифенілфосфат, трикрезилфосфат, епоксидирована соєва олія.**

Пластифікатори повинні відповідати наступним вимогам:

- бути сумісним с полімерами;
- бути не леткими (або малолеткими);

- не мати запаху;
- проявляти пластифікуючу дію;
- володіти хімічною стійкістю;
- не екстрагуватися з полімеру миючими засобами, розчинниками, мастилами;
- бути нетоксичними ;
- бути досяжними і мати низьку вартість.

Наповнювачі вводять для покращення механічних властивостей пластмас, покращення усадки під час затвердження полімеру, покращення стійкості до дії різних середовищ, а також для зниження вартості полімерних матеріалів. У якості наповнювачів можуть використовувати практично різні матеріали, у тому числі і самі полімери, якщо надають їм визначення форму та розміри. В залежності від характеру взаємодії з полімером наповнювачі умовно поділяють на **інертні та активні**. Інертні наповнювачі практично не змінюють властивості полімеру, але є більш доступними та дешевими, знижують вартість пластмаси. Активні наповнювачі суттєво покращують експлуатаційні властивості полімерних матеріалів. Активні волокнисті наповнювачі називають також армируючими.

Наповнювачі можуть знаходитися у твердому, рідкому та газоподібному стані. Вони повинні відносно рівномірно розташовуватися у об'ємі утвореної композиції і мають чітко виражену межу з безперервною полімерною фазою (матрицею).

Усі **наповнювачі** за фізичним станом розділяють на порошкоподібні, зернисті і аркушеві. За своєю природою наповнювачі розподіляються на органічні та неорганічні.

Порошкоподібні (дисперсні) наповнювачі повинні мати розвинуту питому поверхню, тобто найменший розмір часток. Запровадження тонко дисперсних наповнювачів пов'язане з деякими технологічними труднощами, та як можливе загушення композиції і зниження текучості матеріалу. При виборі оптимальних розмірів часток, особливо для реактопластів необхідно урахувати здібність часток до агломерації і седиментації, підвищенню густини наповнених пластмас та зниженню в'язкості полімеру. Як правило, розмір часток не перевищує 40 мкм і частіше всього складає 1-15 мкм.

Для поліпшення технологічних властивостей високо наповнених композицій у окремих випадках застосовують наповнювачі з розміром часток 200-300 мкм. З органічних наповнювачів найбільше розповсюдження знайшло дерев'яне борошно, яке містить целюлозу та лігнін. Воно має низьку вартість і широко застосовується у виробництві реактопластів. Недоліком борошна є його невисокі тепло-, волого- і хімічна стійкість.

З неорганічних наповнювачів використовують крейду, каолін, тальк, слюда. Крейда з розміром часток 15-20 мкм є одним з найважливіших наповнювачів для поліетилену та полівінілхлориду, тальк з розміром часток 3-5 мкм и слюду застосовують в якості наповнювача термо- і реактопластів з метою поліпшення їх електроізоляційних властивостей.

Дешеві натуральні диоксиди кремнію (пісок, кварц) і силікати (азбест, нефелін) застосовують для наповнення поліолефінів, полівінілхлориду, поліамідів, поліуретанів, епоксидних, фенольних олігомерів. Порошки металів і стружку заліза, міді, алюмінію, свинцю різко підвищують тепло- і електропровідність пластмас.

Волокнисті наповнювачі застосовують у вигляді безперервного і рубленого волокна довжиною від декількох десятків мілімікронів (коротковолокнисті), від декількох десятків міліметрів (довговолокнисті). Широко застосовують синтетичні волокна (поліамідні, поліестерні, поліакрилонітрильні). З органічних наповнювачів найбільш широко застосовують бавовну, із неорганічних волокон найбільше значення мають азбестове і скляне.

Термопласти зазвичай містять 15-40 % , а реактопласти – 30-80% волокнистих наповнювачів від маси полімерного матеріалу. Також використовують зернисті, листові, газоподібні, рідкі наповнювачі.

Вимоги до наповнювачів:

- здібність змішуватись з полімером з утворенням системи заданого ступеня;
- здібність змочуватися розчином або розплавом полімеру;
- стабільність властивостей в процесах переробки, при зберіганні та експлуатації пластмас;
- доступність та низька вартість;
- як можливо більш низька абразивність (шкрябання).

Стабілізатори

В процесі переробки полімерів і експлуатації виробів відбувається погіршення і фізико-механічних властивостей, тобто протікають процеси старіння. Старіння обумовлено дією на полімер багато чисельних факторів (тепла, світла, кисню повітря, вологи, агресивних хімічних агентів, механічних навантажень), які створюють умови для розвитку небажаних хімічних реакцій. За типом основного агента, який викликає руйнування (деструкцію) полімерів розрізняють наступні види старіння: теплове, термоокислююче, світлове, атмосферне, радіаційне, стомлення (під дією хімічних навантажень). Старіння полімерів викликається їх окисленням киснем повітря під впливом світлової, теплової, або іншої енергії. Особливо швидке окислення протікає при підвищених температурах (наприклад, при переробці термопластів). Для захисту полімерів від старіння застосовують спеціальні речовини – **стабілізатори**.

Групи стабілізаторів:

- **антиоксиданти** – сполуки, які попереджують термічну та термоокислюючу деструкції;
- **антиозонанти** – речовини, які запобігають озонове старіння;
- **світлостабілізатори** – речовини, які запобігають фотоокислюючу деструкцію;
- **антиради** – речовини, які запобігають радіаційну деструкцію.

Стабілізатори зазвичай водять в полімер на стадії переробки у невеликих кількостях (до 5 %). Стабілізатори, які стримують розвиток реакції деструкції називають **інгібіторами**. Здатні розпадатися на радикали та обривати ланцюгову реакцію. Антиоксиданти за механізмом дії поділяються на дві групи:

- блокуючи стабілізатори – речовини (інгібітори), які реагують з вільними полімерними радикалами на стадії їх утворення (до них відносяться ароматичні аміни та феноли з розгалуженими алкільними замісниками);
- превентивні антиоксиданти – речовини, які здатні викликати розпад первинних продуктів окислення – гідропероксидів (до них відносяться сульфіди, меркаптани, тіофосфати).

Ефективний захист від термостаріння забезпечує застосування двох антиоксидантів, які діють по різних механізмах. Взаємне підсилення дії двох або декількох стабілізаторів називають синергічним ефектом.

Багато антиоксидантів проявляють активність при підвищених температурах, наприклад, оксиди і солі металів змінної валентності, які здатні поглинати кисень і тим самим послаблювати термоокислювальну деструкцію.

Світлостабілізатори застосовують для захисту полімерів від світлового старіння. Світлостабілізатори називають також **УФ-абсорберами** або **екрануючими** стабілізаторами. Захисна для УФ-абсорберів (УФА) заключається в тому, що все поглинута ними енергія розповсюджується на перебудову їх молекул.

Антиради сприяють підвищенню стійкості полімерів до дії іонізуючих випромінювань. До них відносяться різні ароматичні вуглеводні, аміни, феноли з активними замісниками та інше.

Антиради приймають на себе енергію, поглинуту полімером і розсіюють її у вигляді тепла або флуоресценції, не терплячи при цьому істотних змін.

При виборі стабілізаторів необхідно враховувати можливість взаємного впливу різних компонентів. Багато які пластифікатори можуть взаємодіяти зі стабілізатором та обмежувати його дію. Ряд стабілізаторів викликає зміну кольору білих та світлозabarвлених полімерних матеріалів при їх експлуатації в умовах світлової дії. Багато, які здатні змішуватися з полімерами. При виборі стабілізаторів слід приймати до уваги їх досяжність, вартість та токсичність. З крупнотонажних полімерів найбільш здатен до старіння ПВХ, який виділяє при розкладанні хлорний водень.

Промислові стабілізатори:

- **алкофен БП** (іонал) – антиоксидант;
- **беназол П** (тинувін П) – світлостабілізатор, антиоксидант;
- **диафен ФФ** (ДФФД) – антиоксидант, антиозонант;
- **карбрнат БНІ** – термостабілізатор, антиоксидант, світлостабілізатор;
- **неозен Д** – антиоксидант.

6 Барвники застосовують для отримання забарвлених полімерних матеріалів. З цією метою використовують органічні барвники та неорганічні пігменти. Барвники для пластмас повинні відповідати наступним вимогам:

- висока дисперсність (розмір часток 1-2 мкм);
- відсутність схильності до міграції на поверхні виробів;
- світло-, термо-, атмосферостійкість;
- стійкість до дії кислот, луг та інших агресивних середовищ;
- фізіологічна інертність.

Барвники можна вводити в полімерну композицію у вигляді порошку, паст або гранул, які зазвичай містять 30-70% барвника. Органічні барвники дозволяють забарвлювати полімерні матеріали в різні кольори, які мають яскравість та чистоту тону. Неорганічні пігменти за кольором поділяються на групи: білі, жовті, помаранчеві, червоні та коричневі, сині, фіолетові, зелені, чорні. Ці пігменти не розчинені в органічних розчинниках і полімерах, що виключає їх міграцію. Вони перевищують органічні барвники за термо-, світло- та атмосферостійкістю, але поступаються за здібністю до забарвлення. Тому неорганічних пігментів потребує в середньому в 10 разів більше ніж органічних. При використанні неорганічних барвників отримують непрозорі незабарвлені матеріали.

Мастила являються важною складовою частиною композиції та використовують для зниження липкості і попередження прилипання полімерів до робочим поверхням обладнання. Змазуючі речовини вводять у невеликих кількостях (до 1% від маси полімеру). В якості мастил використовують парафін, віск, жирні кислоти (олеїнова, стеаринова), їх солі (стеарат кальція, цинку та інші).

Змазуюча дія цих речовин основана на їх міграції до поверхні полімеру. Вони полегшують також диспергування сипучих добавок у полімері і сприяє підвищенню озоностійкості полімерних матеріалів.

Для зниження адгезії матеріалів до металів використовують зовнішні мастила, які покращують «завантажувальні властивості» і діють у якості мастил для оснастки (литтєвих та прес-форм). Для цієї мети використовують неполярні з'єднання, наприклад парафінові вуглеводи, віск, сілікон.

З інших домішок застосовують зшиваючі агенти, структуроутворювачі, антипірени, антистатиками, антимікробні агенти. В якості затверджувачів застосовують діаміни, кислоти, їх ангідриди.

Структуроутворювачі вводять в полімер для утворення визначених структур і отримання матеріалів з необхідними властивостями. Такими домішками можуть бути різні оксиди, карбіди, інші сполуки, а також деякі солі органічних кислот, поверхнево-активні речовини.

Антипірени знижують горючість полімерних матеріалів. Вони не повинні погіршувати основні фізико-механічні властивості матеріалу, повинні бути атмосферостійкими, нетоксичними, не взаємодіяти з іншими компонентами в умовах переробки. В якості антипіренів використовують похідні фосфору, ізоціанати, сполуки сурми.

Антистатика перешкоджають виникненню і накопиченню статичного електрики в конструкціях і виробих із полімерних матеріалів. Використовують аміни четвертинні амонієві сполуки та інші матеріали (порошки металів, їх оксиди, графіт, технічний вуглець).

Антимікробні агенти перешкоджають утворенню і розмноженню мікроорганізмів в полімерних матеріалах. В якості таких агентів використовують органічні сполуки олова миш'яку, ртуті та ін. Їх концентрація – долі відсотка в розрахунку на полімер. Важливе використання антимікробних агентів в полімерних матеріалах, які застосовують в харчовій промисловості, медицині.

Модифікатори

Модифікаторами називають різні речовини, що застосовуються для додання гумових сумішей специфічних властивостей підвищення адгезії до тканин і металів, підвищення когезионної міцності невулканизованих гумових сумішей, зниження усадки при шприцюванні і каландруванні та ін. Модифікатори - це в більшості випадків реакційноздатні речовини, що сприяють утворенню хімічних зв'язків між молекулами каучуку, а також каучуку з наповнювачем або підсилюючим матеріалом.

У багатьох гумових виробих, таких як шини, конвеєрні стрічки приводні ремені, рукави необхідно забезпечити необхідну адгезію гуми до підсилює текстильним матеріалам.

Для підвищення адгезії до металів в гумові суміші зазвичай вводять нафтенат кобальту, а також модифікатори на основі резорцин і білої сажи. Рекомендується додавати також червоний оксид заліза.

Активатори змішування (диспергуючі агенти)

Застосовуються вони зазвичай для кращого змішування каучуку з речовинами, зазвичай важко диспергируючимися в каучуку. До таких речовин відносяться аміни і жирні кислоти.

Зміст роботи:

- 1 Зробити порівняльну характеристику компонентів гумових сумішей
- 2 Підготувати презентацію на тему:
 - Каучуки загального призначення
 - Каучуки спеціального призначення
- 3 Навести цікаві факти про головний вулканізуючий агент – сірку.

Питання для самоконтролю:

- 1 Проаналізуйте як від кількості сірки залежить властивість гуми?
- 2 Обґрунтуйте, як впливає використання прискорювачів вулканізації на процес вицвітання сірки?
- 3 Стабілізатори, які стримують розвиток реакції деструкції називають ...
- 4 Які вимоги ставляться до наповнювачів

