Содержание

Введение 5

1. Обзор литературы 7

1.1 Технологические добавки и их классификация 7

1.2 Жирные кислоты 8

1.3 Эфиры жирных кислот 28

1.4 Смоляные кислоты 31

1.5 Исследование таллового масла в качестве заменителя более дорогих технологических добавок 33

1.6 Выводы из обзора литературы и постановка цели работы 35

2. Объекты и методы исследования 36

2.1 Объекты исследования 36

2.2 Методы исследования 46

3. Экспериментальная часть 47

Выводы по работе 107

4. Технико-экономическое обоснование работы 108

5. Расчет затрат на проведение научно исследовательской работы 110

5.1 Затраты на сырье и материалы 110

5.2 Затраты на электроэнергию 112

5.3 Затраты на отопление 113

5.4 Расчет амортизационных отчислений 113

5.5 Расчет заработной платы 114

5.6 Отчисления на социальное страхование 115

5.7 Сумма затрат на проведение исследования 116

6. Планирование научно-исследовательской работы 117

7. Охрана труда и техника безопасности 121

7.1 Основные правила техники безопасности при работе в лаборатории 122

7.2 Основные правила электробезопасности 123

7.3 Пожарная безопасность в рабочем помещении 123

7.4 Средства индивидуальной защиты при выполнении работ 124

8. Список используемой литературы 129

## Введение

В связи со стабилизацией ассортимента каучуков и основных ингредиентов резиновых смесей для создания резин с новыми свойствами весьма перспективным является использование в резиновых смесях новых химических добавок полифункционального действия. При смешении каучуков с такими добавками образуются композиции, применение которых позволяет в сильной степени изменить свойства, как резиновых смесей, так и полученных из них резин. Возможность использования полифункциональных добавок связана с их химическим строением, агрегатным состоянием и влиянием на структуру эластомерных композиций. Правильный подбор и введение добавок в резиновую смесь может облегчать ее переработку (эффект пластификации), изменять клейкость, когезионную прочность, параметры вулканизации и многие другие характеристики. В зависимости от химического строения и количества полифункциональных добавок существенно изменяются и свойства резин, полученных из таких композиций (эластичность, морозостойкость и теплостойкость, прочность, динамические и усталостные характеристики, твердость и сопротивление истиранию и т.д.). Большое значение в качестве ингредиентов резиновых смесей имеют вторичные активаторы вулканизации. Активаторы вулканизации оказывают влияние на кинетику структурирования, характер образующихся вулканизационных связей и на свойства резиновых смесей и их вулканизатов.

Из вторичных активаторов вулканизации наиболее широкое применение в промышленности получили стеариновая и олеиновая кислоты, которые позволяют получать резиновые смеси и их вулканизаты с требуемыми техническими свойствами.

Большой интерес к применению разнообразных добавок вызван тем, что, во-первых, по влиянию на технологические свойства и процессы переработки эластомерных композиций эффективность добавок различного строения, но близких по молекулярной массе и совместимости с каучуком, примерно одинакова, а, во-вторых, тем, что влияние добавок различного строения на свойства резин неодинаково, в связи с чем необходимо выбирать наиболее эффективные добавки с учетом конкретных условий эксплуатации резины. Многие соединения могут являться добавками полифункционального действия. Достоинством полифункциональных добавок является их доступность. В связи с этим в настоящее время в резиновых смесях применяются или испытываются самые разнообразные продукты природного и синтетического происхождения. Например, олиоэфиракрилаты являются пластификаторами при переработке и усиливающими наполнителями в вулканизационной композиции; парафины (олиоэтилены) облегчают переработку смесей и защищают резины от озонного растрескивания; жирные кислоты (олеоэтиленкарбоновые кислоты) не только понижают вязкость резиновых смесей, но и воздействуют на сшивание каучука, повышая эффективность использования вулканизующих систем.

Эффективность использования добавок в каждой конкретной композиции зависит от совокупности химических и коллоидно-химических характеристик композиции и способов ее переработки. Важными являются факторы совместимости каучука и добавок, характер диффузии добавок и степень ассоциации молекул в эластической матрице, вызывающие изменение различных физических свойств композиции, а также степень воздействия на химические реакции в эластомерной композиции при ее вулканизации или в условиях эксплуатации. Более важным представляется совокупность факторов, определяющих взаимодействие добавок с каучуком при вулканизации и дальнейшее изменение образующихся продуктов в условиях эксплуатации резины. Поэтому наиболее эффективное применение добавок в композициях с каучуком должно основываться на знании закономерностей изменений под их влиянием структуры композиции, а для выбора конкретных добавок необходимо проведение специальных экспериментов. Несмотря на большое количество работ, посвященных этому вопросу, влияние технологических добавок на вулканизацию и свойства резин недостаточно выяснено.

В этой связи исследование, разработка и последующее внедрение новых многоцелевых добавок, в том числе доступных продуктов переработки масел и жиров в качестве ингредиентов резиновой смеси с целью удовлетворения возрастающей потребности резиновой промышленности, представляется весьма актуальной задачей.

## 1.Обзор литературы

## Технологические добавки и их классификация

Целевые добавки, которые при добавлении к резиновым смесям в небольших количествах, улучшают их технологические свойства - называются технологическими добавками.

Ингредиенты, улучшающие перерабатываемость резиновых смесей, давно использовались в резиновой промышленности. К ним относят в основном жидкие и термопластичные пластификаторы. Однако, оказывая положительное действие на технологические свойства смесей, они отрицательно влияют на эксплуатационные характеристики резин /1/.

Для решения этих проблем и используются нетрадиционные вещества – технологические добавки, позволяющие направленно регулировать технологические свойства резиновых смесей. За рубежом такие добавки широко применяются. Добавки позволяют не только направленно регулировать свойства готовой продукции и улучшить переработку полимерных композиций, но и повысить срок службы и атмосферостойкость изделий, получать изделия с декоративной поверхностью, имитирующей природные материалы, улучшить адгезионную связь с армирующими материалами /2/.

Технологические добавки должны удовлетворять комплексу требований /3/, /4/:

1. - хорошо совмещаться с эластомерами и наполнителями;
2. - оказывать положительное влияние на текучесть смесей;
3. - положительно влиять на вулканизационные свойства смесей;
4. - сопротивляться воздействию света и озона, и легко вводиться в смесь;
5. - независимость действия от температуры смешения или шприцевания;

6 - автоматически дозироваться.

Механизм действия технологических добавок зависит от их совместимости с полимером. По совместимости с полимером технологические добавки можно разделить на три основные группы:

1. Ограниченно совместимые с каучуком вещества. Технологические добавки выдавливаются на поверхность резиновой смеси и играют роль внешней смазки на поверхности резина-металл.
2. Среднесовместимые с каучуком вещества. Ниже критической концентрации добавка действует как “внутренняя смазка” между элементарными объемами, участвующими в процессе течения. При концентрации выше критической добавка этого типа действует по первому механизму.
3. Хорошо совместимые с каучуком вещества. Добавки этого типа не мигрируют к поверхности раздела и действуют как модификатор вязкости всей массы системы по одному из нижеприведенных механизмов /1/:

* межмолекулярный – уменьшает взаимодействие между макромолекулами полимеров;
* внутримолекулярный – способствует набуханию макромолекулы и ее “смягчению”.

По химической природе технологические добавки классифицируются на /4/:

1.Жирные кислоты и их производные (соли и эфиры).

2.Эмульсионные пластификаторы.

3.Высококипящие полигликоли.

4.Смолы (смоляные кислоты и их производные).

## Жирные кислоты

В промышленном масштабе производство жирных кислот базируется на использовании растительных и животных жиров. Одним из перспективных источников возобновляемого непищевого сырья для получения жирных кислот может служить талловое масло – побочный продукт переработки древесины на целлюлозо-бумажных комбинатах. Талловое масло представляет собой смесь трех групп веществ: жирных кислот (от С14 до С24), смоляных кислот и нейтральных веществ с продуктами окисления. Талловое масло не имеет устойчивых физико-химических констант, что объясняется неодинаковым соотношением его составных частей. На состав таллового масла влияет вид и сорт перерабатываемой древесины, условий произрастания дерева, времени рубки, сроков и условий хранения древесины, а также от метода переработки сульфатного масла.

Сырое талловое масло (СТМ) – вязкая жидкость от темно-красного до темно-бурого цвета с неприятным запахом и горьким вкусом, удельной плотности 960-980 кг/м3. Его получают разложением серной кислотой сульфатного мыла. В нем содержится приблизительно равные количества (~ по 45%) жирных и смоляных кислот и меньшие количества нейтральных и окисленных веществ. Наличие посторонних примесей (минеральные вещества и вода) зависит от способа производства. После очистки масло имеет повышенное содержание жирных кислот и пониженное - смоляных.

Жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ) преимущественно включают:

* насыщенные кислоты: пальмитиновая (С15Н31СООН), стеариновая (С17Н35СООН), миристиновая (С13Н27СООН), лигноцириновая (С23Н47СООН);
* ненасыщенные кислоты: олеиновая (С17Н33СООН), линолевая (С17Н31СООН), линоленовая (С17Н29СООН), рицинолевая (С18Н34СООН) и эруковая (С21Н41СООН).

В процессе переработки таллового масла образуется ряд новых жирных кислот (ацетованилоновая, сетариновая, адипиновая и себациновая).

Состав ЖКТМ близок к составу кислот, получаемых из пищевых масел. За последнее десятилетие взгляд на количественный состав жировой части таллового масла изменился. Считается, что основная часть жирных ненасыщенных кислот таллового масла представлена смесью кислот (массовый процент): линолевой (45-50), олеиновой (30-35) и насыщенных – стеариновой и пальметиновой (≈10) /5/. Установлено, что среди жирных кислот таллового масла преобладает не олеиновая, а линолевая кислота /6, 7/.

Физические и химические свойства жирных кислот зависят от строения их молекул. Известно, что соединения, имеющие одинаковую химическую формулу, могут иметь различные физические и химические свойства. Такие (изомеры) соединения имеют различную структуру молекул. Изомеры часто встречаются среди жирных кислот и их производных, содержащихся в природных смолах, жирах и восках.

Среди кислот встречаются изомеры цепочечные, позиционные, функциональные, геометрические и оптические. Другим свойством карбоновых кислот, подтверждающим многообразие их особенностей, является полиморфизм. Полиморфные формы твердой фазы имеют одинаковый химический состав, но различные формы кристаллов, свободные энергии кристаллического состояния и другие, физические и химические свойства. Насыщенные высшие жирные кислоты существуют в твердом виде, по меньшей мере, в двух кристаллических модификациях, отличающихся физическими и физико-химическими свойствами. Аналогичные разновидности кристаллических форм имеют и ненасыщенные жирные кислоты. Так, для олеиновой кислоты обнаружено несколько модификаций кристаллов с Тпл 13,3°С и несколько модификаций с температурой плавления 16,2°С, отличающихся рентгеноструктурными характеристиками.

На температуры плавления жирных кислот оказывают определяющее влияние два взаимосвязанных фактора – длина углеводородного радикала в молекуле и ассоциация. Поскольку наиболее прочные ассоциаты образуют низкомолекулярные кислоты, они характеризуются сравнительно высокими температурами плавления. С увеличением длины углеводородного радикала в молекуле кислоты степень ассоциации уменьшается, что вызывает понижение температуры плавления при числах углеводородных атомов в молекуле до пяти. При дальнейшем увеличении числа атомов углерода в молекуле кислоты температура плавления растет.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Число углеродных атомов | Кислота | Температура плавления жирных кислот нормального строения |
| 17 | Маргариновая | 61,3 |
| 18 | Стеариновая | 70,5 |
| 19 | Нонадециновая | 66,5 |
| 20 | Арахиновая | 76,5 |
| 22 | Бегеновая | 80,0 |

Интересной особенностью жирных кислот является значительно более низкие температуры плавления членов гомолетического ряда с нечетным числом углеродных атомов в молекуле по сравнению соседними членами ряда с четным числом углеродных атомов.

Появление двойных связей в молекуле кислоты приводит к понижению температуры плавления по сравнению с насыщенной жирной кислотой с таким же числом атомов углерода в молекуле. Так, олеиновая (одна двойная связь), линолевая (две двойных связи), и линоленовая (три двойных связи) кислоты имеют Тпл соответственно 13; -6,5 и - 13°С, что значительно ниже температуры плавления стеариновой кислоты, также имеющей в молекуле 18 атомов углерода, но не имеющей двойных связей.

Благодаря наличию полярной гидрофильной карбоксидной группы, способной к образованию водородных связей, низкомолекулярные карбоновые кислоты хорошо растворяются в воде, и сами являются хорошими растворителями. Тепловой эффект растворения зависит от концентрации кислоты. Так, при малых концентрациях уксусной кислоты растворение сопровождается небольшим выделением тепла, а при больших – поглощением тепла. С увеличением длины углеводородной цепочки в молекулах растворимость жирных кислот в воде уменьшается (стеариновая кислота 0,00018 граммов кислоты на 100 граммов воды). При этом молекулы жирной кислоты приобретают все большую способность определенным образом ориентироваться по отношению к поверхности раздела раствора с газовой фазой. Так, если молекулы имеют кроме неполярной гидрофобной группы еще и полярные гидрофильные, то на поверхности воды образуется пленка. При этом все молекулы одинаково ориентированы перпендикулярно к поверхности воды. Причем гидрофильная часть молекул, обладающих сродством к воде, направлены в раствор, а гидрофобная часть молекулы направлена к поверхности раздела раствора с газовой фазой и образует тонкий мономолекулярный слой. Все жирные кислоты с числом углеродных атомов в молекуле выше 12 образуют мономолекулярные пленки на воде и обладают поверхностной активностью.

Растворимость воды в жирных кислотах понижается с увеличением числа углеродных атомов в кислоте и с понижением температуры (стеариновая кислота при 68,7°С содержит 0,92% воды, а при 92,4°С – 1,02%). Однако эта зависимость выражена значительно слабее, чем при растворении кислот в воде. Растворимость жирных кислот в органических растворителях зависит от полярности растворителя, молекулярной массы кислоты и температуры.

Растворимость жирных кислот в неполярных растворителях увеличивается с уменьшением мольного объема кислоты. Растворимость карбоновых кислот в тройных системах вода – кислота – растворитель в общем случае возрастает с увеличением температуры. Молекулярные массы кислоты и полярности растворителя. В системах с неполярными органическими растворителями зависимость растворимости от числа углеродных атомов в молекуле кислоты может проходить через максимум /8/.

*Стеариновая кислота (С17Н35СООН).* В промышленных условиях кислоту получают путем гидролитического расщепления гидрогенизированного жира и растительных масел. Стеариновая кислота полифункциональна и в небольших дозировках (до 4-5 масс.ч.) является /9/:

* активатором ускорителей вулканизации;
* диспергатором наполнителей и других ингредиентов;
* мягчителем (пластификатором).

Стеариновая кислота вводится непосредственно в каучук и используется практически во всех резинах на основе натурального и синтетического каучуков. Стеариновая кислота регулирует и стабилизирует процесс вулканизации, особенно в присутствии оксидов металлов (Mg, Ca, Zn, Cd и т.д.).

При температуре вулканизации стеариновая кислота взаимодействует с оксидами металлов и ускоряет переход ускорителей вулканизации в комплексные соединения, обладающих большей растворимостью в каучуке, чем исходные продукты. Стеариновая кислота является также источником атомов водорода, которые принимают участие в протекающих при вулканизации радикальных реакциях /10/.

Отрицательным свойством стеариновой кислоты является ее незначительная растворимость в каучуке, в результате чего она выцветает из резиновых смесей, снижая клейкость. Это следует учитывать, особенно при изготовлении изделий, сборка которых осуществляется до вулканизации. Считается, что причиной выцветания является примесь олеиновой кислоты, которая обычно присутствует в торговых сортах стеариновой кислоты. С очищенной кислотой такого не происходит. В связи с этим при предъявлении высоких требований к качеству стеариновой кислоты, содержание в ней олеиновой кислоты должно быть по возможности минимальным /11/.

Немаловажное влияние на свойства вулканизатов оказывают физико-химические характеристики стеариновой кислоты, Причиной исследования влияния физико-механических характеристик стеариновой кислоты на свойства резиновых смесей и вулканизацию послужили отмеченные в производстве случаи различия свойств резиновых смесей, содержащих стеариновую кислоту различных производителей. Физико-химический анализ стеариновой кислоты этих партий позволил установить различия в йодном числе (1,8-17,3 J2/100гр кислоты), характеризующем непредельность продукта, при практическом постоянстве других показателей.

При составлении рецептов нужно учитывать реальное содержание стеариновой кислоты в эластомерах, т.к. получаемые резиновые смеси могут существенно различаться по вулкаметрическим и другим характеристикам /12/.

Известно /13/, что стеариновая кислота в резиновых смесях играет роль диспергатора и вторичного активатора. Функция стеариновой кислоты как диспергатора обусловлена дифильностью ее молекулы и поверхностно – активными свойствами, что проявляется в смачивании частичек наполнителя и в снижении их контакта с каучуком. При этом процессе полярный остаток карбоксильной группы жирной кислоты RCOOH – ориентируется к поверхности частиц наполнителя, покрывая ее мономолекулярным слоем, в то время как длинная, углеводородная цепь ориентируется к поверхности молекулы каучука /10/.

Диспергирующая способность жирных кислот различна и частично зависит от их молекулярной массы. Обычно для диспергирования 30 об.ч. усиливающего технического углерода требуется не менее 2 масс.ч. стеариновой кислоты. Улучшение диспергирования технического углерода ведет к росту физико-механических показателей.

Стеариновая кислота также улучшает технологические свойства резиновых смесей, особенно текучесть в процессе переработки, обеспечивает хорошую перерабатываемость на вальцах и выемку из вулканизационных форм /11/.

Присутствие непредельных фрагментов в стеариновой кислоте является нежелательным фактором. При изготовлении резиновых смесей необходимо тщательно контролировать непредельность стеариновой кислоты, во избежание возможной преждевременной вулканизации смесей и снижения физико-механических показателей готовых изделий.

Непредельные соединения, по-видимому, попадающие в стеариновую кислоту при ее производстве /14/, оказывают влияние на кинетику вулканизации резиновых смесей и физико-механических показателей вулканизатов. Данные кинетики вулкинизации резиновых смесей, полученные на реометре “Монсанто” свидетельствуют о том, что с ростом йодного числа стеариновой кислоты проявляются тенденции к сокращению времени вулканизации (tс) и увеличению скорости вулканизации (v).

По-видимому, ростом скорости вулканизации при повышении непредельности стеарина можно объяснить увеличение условных напряжений при заданном удлинении и условной прочности, а также снижение относительных удлинений при малых временах вулканизации резиновых смесей. Однако после достижения оптимума вулканизации при одинаковом времени вулканизации с ростом йодного числа стеарина условная прочность, и относительное удлинение резин уменьшается, плато вулканизации сокращается.

Можно предположить, что у резин со стеарином высокой степени непредельности формируется более дефектная вулканизационная сетка (условная прочность резин снижается с ростом степени непредельности стеариновой кислоты).

Таким образом, присутствие непредельных фрагментов в стеариновой кислоте является нежелательным фактором. При изготовлении резиновых смесей необходимо тщательно контролировать непредельность стеариновой кислоты во избежание возможной преждевременной вулканизации смесей и снижения физико-механических показателей готовых изделий /15/.

Стеариновая кислота широко применяется в качестве активатора ускорителей серной вулканизации и диспергатора наполнителей резиновых смесей. Однако она является остродефицитным продуктом, ныне еще часто получаемым из пищевого сырья – растительных масел и животных жиров.

Ранее была установлена возможность замены стеариновой кислоты в рецептуре неответственных изделий общего назнчения на синтетические жирные монокарбоновые кислоты (СЖК) фракций С17 – С20. Но из-за различных примесей в них свойства содержащих их резин ниже уровня, достигаемого со стеариновой кислотой. Кроме того, СЖК фракций С17 – С20 имеют неудобную выпускную форму: они поставляются потребителям в виде твердой низкоплавкой массы в цистернах, из которых извлекаются с помощью парового обогрева.

В производстве СЖК остается нереализуемой в большом количестве высокомолекулярная фракция С21 – С25. Была изучена возможность утилизации этих отходов нефтехимических производств. В резиновые смеси на основе СКИ-3, СКМС-30АРКМ-15 и СКН-26 вводили СЖК фракции С21 – С25. Опытные смеси и вулканизаты сравнивали со смесями и вулканизатами, содержащими неочищенные СЖК фракции С17 – С20 и стеариновую кислоту.

Установлено, что по влиянию на индукционный период, скорость вулканизации и подвулканизации они незначительно отличаются от стеариновой кислоты и СЖК фракции С21 – С25. Анализ результатов физико-механических испытаний резин показал, что СЖК фракции С21 – С25 по сравнению со стеариновой кислотой незначительно (на 1 – 5 единиц Муни) повышают вязкость резиновых смесей без снижения их клейкости, а по сравнению с неочищенной СЖК фракции С17 – С20 улучшают сопротивление резин действию многократных деформаций растяжения и теплостойкости. На упруго-прочностные характеристики резин природные и синтетические кислоты влияют практически одинаково.

Полученные результаты показывают целесообразность применения СЖК фракции С21 – С25 в качестве заменителей стеариновой кислоты и неочищенных СЖК фракции С17 – С20 в резиновых смесях общего назначения.

В некоторых случаях, когда полная замена стеариновой кислоты невозможна, рекомендуется использовать ее в уменьшенной на 10-30% количестве с добавкой СЖК фракции С21 – С25. Вследствие меньшей стоимости СЖК фракции С21 – С25 при частичной замене ими стеариновой кислоты достигается значительный экономический эффект /16/.

Однако до настоящего времени СЖК не нашли широкого применения в резиновой промышленности вследствие залипания резиновых смесей на оборудовании, что связывают с наличием примесей в СЖК.

Исследованию влияния жирных ислот как активаторов вулканизации на свойства резин посвящены многочисленные работы /1, 8, 13/. Эти работы можно разделить на две группы: исследования, связанные с изучением роли жирных кислот в реакциях ускорителей и серы с полимером в условиях вулканизации; и исследования, связанные с изучением влияния жирных кислот на кинетику образования поперечных связей в вулканизате. Несмотря на большое количество работ, посвященных этому вопросу, влияние кислот на вулканизацию и свойства резин недостаточно выяснены. В монографии В.Гофмана /13/ отмечается, что активирующее действие кислот зависит от их способности к образованию мицелл, а, следовательно, их активирующее действие увеличивается от кислот низкомолекулярных (капроновые) к высокомолекулярным (стеариновая кислота).

Исследование подобного вопроса представляет значительный интерес, так как проблема изыскания новых эффективных активаторов вулканизации, способных заменить пищевые жирные кислоты не может быть решена без установления основных закономерностей по влиянию кислот на пласто-эластические свойства смесей, диспергирование ингредиентов, характер образующихся вулканизационных структур и свойства вулканизатов.

Исследование диспергирующей способности кислот, оцениваемой по изменению стандарта разброса “σ” прочности при разрыве, показала, что наиболее однородные резины получаются в случае применения капроновой кислоты. С увеличением молекулярной массы кислоты однородность вулканизатов уменьшается.

Определение склонности к подвулканизации смесей с различными кислотами показало, что наименьшую стойкость к преждевременной вулканизации имеют смеси с низкомолекулярной капроновой кислотой. Это свидетельствует о боле высокой вулканизационной активности низкомолекулярных жирных кислот /17/.

Изучение кинетики вулканизации и физико-механических свойств резин показало, что по скорости присоединения серы не наблюдается существенного различия между кислотами. В то же время, сравнение кинетики изменения напряжений при 300% удлинения дает основание считать, что с уменьшением молекулярной массы кислот обеспечивается рост скорости вулканизации резин. Молекулярная масса кислот существенно влияет на общий уровень физико-механических показателей. Низкомолекулярная капроновая кислота сообщает резинам наиболее высокое напряжение при 300% удлинения, повышение прочности при растяжении и сопротивления раздиру. С увеличением молекулярной массы эти показатели падают.

С целью выяснения причин вызывающих отмеченные особенности влияния жирных кислот при вулканизации, были определены кинетика присоединения серы, содержание полисульфидных связей, изменения густоты вулканизационной сетки. Исследования показали, что при практически равной скорости присоединения серы в резинах с низкомолекулярными кислотами образуется более густая вулканизационная сетка. С увеличением молекулярной массы кислот густота сетки понижается. Этим объясняется повышенный уровень напряжения при 300% удлинения, предела прочности при разрыве и сопротивления раздиру резин с низкомолекулярными кислотами.

На эти свойства влияет также содержание полисульфидных связей. В случае низкомолекулярных кислот содержание полисульфидных связей наименьшее. С ростом молекулярной массы кислот растет содержание полисульфидных связей. В оптимуме вулканизации в присутствии стеариновой кислоты содержание полисульфидных связей составляет 52%, капроновой – 45% и абиетиновой – 58%. Во всех случаях максимальный уровень содержания полисульфидных связей достигается в течение 20 минут, после чего содержание полисульфидных связей начинает уменьшаться. В присутствии низкомолекулярной капроновой кислоты содержание полисульфидных связей в процессе всего периода вулканизации ниже, чем в присутствии стеариновой кислоты.

Низкомолекулярные кислоты обеспечивают лучшее диспергирование ингредиентов, что приводит к уменьшению разброса показателей предела прочности при растяжении. С целью определения причин предела лучшей диспергирующей способности низкомолекулярных кислот по сравнению с более высокомолекулярными были определены растворимость кислот в каучуке и склонность их к адсорбции на активных сажах (К 354 и П 324). В ходе этих исследований было установлено, что растворимость в каучуке и склонность кислот к адсорбции возрастает с уменьшением молекулярной массы кислоты. Это способствует улучшению распределения ингредиентов (оксид цинка, технический углерод и др.) в каучуке.

Совместимость кислот с каучуком в сочетании со способностью к диссоциации, по-видимому, определяет влияние кислот на вулканизацию каучуков. Характер вулканизационных связей зависит от количества серы, ускорителя, оксида цинка и жирной кислоты, которые образуют активный комплекс. Чем больше в единицу времени частиц этого комплекса доносится до полимера, тем меньше содержание полисульфидных связей в вулканизате /17/.

На основании этого наблюдаемое увеличение эффективности низко-молекулярных кислот объясняется увеличением скорости образования вулканизационного комплекса в сочетании с более равномерным его распределением в массе каучука за счет лучшей диспергирующей способности. Это, по-видимому, определяет большее число одновременно проходящих актов присоединения серы к каучуку, что, в свою очередь, приводит к увеличению густоты вулканизационной сетки и уменьшению полисульфидности.

Приведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что в присутствии низкомолекулярных кислот (капроновая кислота) по сравнению с высокомолекулярными кислотами (стеариновая), при одинаковом количестве присоединенной серы к каучуку получаются вулканизаты с более густой вулканизационной сеткой и меньшим содержанием полисульфидных связей. Это объясняется лучшей совместимостью низкомолекулярных кислот с каучуком, более высокой их способностью адсорбироваться на поверхности сажевых частиц и увеличенной способностью диссоциации на ионы. Но в тоже время смеси, содержащие высокомолекулярные кислоты, имеют наибольшую стойкость к преждевременной вулканизации. Это свидетельствует о менее высокой вулканизационной активности высших жирных кислот /17/.

Исследовано /18/ влияние стеариновой кислоты на свойства цис-изопреновых каучуков СКИ-3 и СКИ-3-01, полученных по различным технологиям. Установлено, что значения вулкаметрических характеристик и скорости их изменения с ростом содержания стеариновой кислоты для СКИ-3 и СКИ-3-01 неодинаковы. Общим для них является то, что с ростом содержания стеариновой кислоты снижаются вязкость по Муни и минимальный момент (МL) на вулкаметрической кривой, а также скорость вулканизации (υс). Обращает на себя внимание тот факт, что увеличение содержания стеариновой кислоты вызывает рост когезионной прочности резиновой смеси, а для СКИ-3 – и условного напряжения при удлинении 300%.

Для наполненных вулканизатов СКИ-3 и СКИ-3-01 влияние стеариновой кислоты сказывается прежде всего на условном напряжении при удлинении 300% и на стабильности резин при тепловом старении. Различие каучуков проявляется в том, что с увеличением количества введенной стеариновой кислоты коэффициент деструкции вулканизатов СКИ-3-01 снижается, а для резин на основе СКИ-3 – несколько увеличивается. Другие свойства вулканизатов практически не изменяются. Делается вывод, что технологические характеристики синтетических плиизопренов связаны с содержанием в каучуках стеариновой кислоты. Это необходимо учитывать при составлении рецептов резиновых смесей. Влияние стеариновой кислоты в значительной степени зависит от марки полиизопрена и типов ускорителей вулканизации, используемых при приготовлении резиновых смесей /18/.

Стеариновая кислота и соли жирных кислот являются традиционными ингредиентами, облегчающими диспергирование труднорастворимых оксидов металлов, ускорителей и наполнителей и улучшающими их технологические свойства. Однако такие соединения не просто сблегчают диспергирование, но в значительной мере изменяют структуру полимера. Эти соединения проявляют свойства поверхностно-активных веществ (ПАВ). Взаимодействие ПАВ-полимер протекает по молекулярному механизму. Это сопровождается не только адсорбцией ПАВ на межфазной границе, но и проникновением молекул ПАВ в приповерхностные слои упорядоченных структур. Все это позволяет рассматривать ПАВ как структурные пластификаторы, меняющие межмолекулярное взаимодействие.

Как известно, растворимость многих вулканизующих веществ в малополярных полимерах крайне низка и составляет десятые и сотые доли процента. Между тем кинетические закономерности процесса вулканизации определяются характером распределения низкомолекулярных веществ в обьеме полимера. Дисперсность низкомолекулярных веществ в резинах, модифицированных ПАВ, увеличивается, что положительно влияет на процесс вулканизации и свойства вулканизатов.

Большое значение для усиления имеет химическая модификация поверхности наполнителей, изменяющая их природу. Было установлено, что на процесс адсорбции молекул полимера на поверхности частиц наполнителя влияет ее модификация поверхностно-активными веществами.

В общем, механизм этого процесса можно представить следующим образом. Вследствие дифильного строения молекул ПАВ и обладания поверхностно-активными свойствами вещества смачивают частички наполнителя и улучшают их контакт с каучуком. При этом процессе полярный остаток карбоксильной группы жирной кислоты -–RCOOH – ориентируется к поверхности частиц наполнителя, покрывая ее мономолекулярным слоем, в то время как, длинная углеводородная цепь ориентируется к поверхности молекулы каучука. Материалы основного характера (оксид цинка и т.п.) хемосорбируют только анионоактивные ПАВ – жирные кислоты. Соли жирных кислот хемосорбируются на поверхности любой природы.

На основании имеющихся данных может быть предложена следующая схема ускоренной серной вулканизации диеновых каучуков. При изготовлении смесей на поверхности частиц оксида цинка сорбируется сера, ускорители и стеариновая кислота. В результате реакций между ними образуются промежуточные полисульфидные соединения и стеарат цинка. Дисперсные частицы ДАВ (действительного агента вулканизации), образовавшиеся на поверхности частиц оксида цинка, адсорбируют стеарат цинка, в результате чего приобретают кинетическую устойчивость и диспергируются в массе каучука. Следствием химических реакций ДАВ с полимером, скорость которой определяется концентрационными и каталитическими эффектами, является образование полисульфидных подвесок ускорителя, которые затем превращаются в поперечные связи. Сама стеариновая кислота повышает начальную скорость вулканизации и уменьшает число полисульфидных связей (в основном дисульфидных) при данной плотности поперечного сшивания.

Стеариновая, пальметиновая и олеиновая кислоты и их соли, используемые в качестве активаторов вулканизации, улучшают технологические свойства смесей и способствуют получению высокомодульных вулканизатов, характеризующихся высоким сопротивлением разрыву и эластичностью /19/.

Стеариновая кислота широко используется в процессах, где должны получаться мягкие пластицированные смеси, для увеличения пластичности соединений и понижения поверхностного натяжения между каучуком и порошкообразными ингредиентами. Это ценный помошник для растворения оксида цинка, применяемого как ускоритель активаторов, и, следовательно, ускорения процесса вулканизации. Стеариновая кислота известна как мягчитель для синтетических каучуков, облегчающая процесс литья и каландрования резиновых смесей, также улучшающая усиление техническим углеродом. Добавление к каучукам низкого качества стеариновой кислоты может улучшать качество и понижать отклонение в вулканизационных свойствах между различными заправками сырой резины. Стеариновая кислота действует в основном как смазка в каучуковых процессах и имеющая небольшой эффект прочности при растяжении, дающая пониженные модули и повышеное удлинение. Принципиальная ценность стеариновой кислоты состоит в том, что она позволяет получать гладкие поверхности в процессе шприцевания и каландрования резиновых смесей. Улучшение адгезии в мягких вулканизационных условиях волокна к резине для конвеерных лент достигается объединением жирных кислот. Стеариновая кислота используется в вулканизации резиновых отходов, для приготовления покрытия для пола и резинового асфальта. Кислота может соединяться в антискорчинговый агент в резине, и применяется с триатом алюминия как наполнитель в резине, и с гидроксидом алюминия для той же цели. Эффект стеариновой кислоты как диспергатора технического углерода в резиновых смесях и адсорбция кислоты техническим углеродом также исследуется. Резины, обладающие повышенной стойкостью к окислению кислородом, приготавливают путем плавления дигидрометилхинолина со стеариновой кислотой как агентом, понижающим точку плавления. Стеариновая кислота используется в адгезивах, применяемых при промазке варочных камер, включается в состав смесей для производства покрытия ткацких роликов, используетя для производства водонепроницаемой и электрической изоляции.

Стеариновая кислота используемая в количестве 5% в бутадиеновом каучуке, слабо увеличивает электрическое сопротивление смесей, наполненных техническим углеродом. Изделия из хлорированного бутилкаучука с добавлением стеариновой кислоты могут входить в контакт с пищевыми продуктами и горячей водой. Хлоропреновый и полихлоропреновый каучуки со стеариновой кислотой – основные материалы для производства плавких изоляторов. Вулканизация полихлоропрена с меркаптобензтиазолом в присутствие стеариновой кислоты и технического углерода проходит в два-три раза быстрее, чем вулканизация в присутствие оксидов металов. Жирные кислоты могут применяться в ускорении вулканизации нитрильного каучука, и использоваться при производстве озоностойких и усталостновыносливых нитрильных каучуков, а также как пластификатор для жестких нитрильных каучуков. Стеариновая кислота может быть использована как вулканизующий агент для жидких полисульфидных и силиконовых каучуков, и в производстве пористой резины /9/.

*Олеиновая кислота (С17Н33СООН).* Промышленный способ производства олеиновой кислоты основан на гидролитическом расщеплении растительных масел (таллового, кориандрового, рапсового и т.д.). По свойствам олеиновая кислота близка к стеариновой, но больше выцветает на поверхность резины и способствует ускорению старения резин /20/.

Олеиновая кислота используется также для получения пластификатора – бутилолеата (бутиловый эфир олеиновой кислоты), который в основном применяется для улучшения эластических свойств и морозостойкости хлоропреновых резин. В отечественной промышленности этот пластификатор известен под условным названием “фригит”.

Применение органических и неорганических активаторов требуется для наиболее эффективного использования органических ускорителей вулканизации каучуков. Основным неорганическим активатором является оксид цинка, однако оксиды магния и свинца также имеют определенное значение. Жирные кислоты, их соли и эфиры являются органическими активаторами /21/.

Активаторы значительно повышают эффективность действия вулканизации, и относительно небольшие добавки их к смеси приводят к значительному повышению степени вулканизации.

Вулканизацией называется процесс, при котором пластичный каучук переходит в эластичную резину или эбонит. Этот процесс, состоящий в связывании макромолекул по их реакционоспособным участкам, называют также структурированием (сшиванием). Обычно этот процесс происходит за счет возникновения редких ковалентных химических связей между макромолекулами под действием специального агента вулканизации. Накопленный к настоящему времени опыт показывает, что создать единый агент вулканизации невозможно. Это связано как с сильным различием молекулярного строения применяемых каучуков, так и с чрезвычайным многообразием условий эксплуатации резиновых изделий (повышенная и пониженная температура, агрессивные среды, вакуум, повышенное давление, радиационное воздействие и т.п.).

В процессе вулканизации, прежде всего, изменяются физические и механические свойства, причем в большей степени заметно улучшение эластических свойств.

Вулканизация приводит к увеличению прочности эластомера. Возникновение химических связей между молекулярными цепочками приводит к уменьшению остаточной деформации резины. В значительной степени при вулканизации изменяются и другие механические и физические свойства, такие как твердость, сопротивление раздиру, истиранию и т.д. Плотность эластомера меняется как вследствие соединения молекулярных цепей химическими связями, так и в результате присоединения агента вулканизации. Вследствие соединения молекулярных цепей химическими (вулканизационными) связями каучук теряет способность к самопроизвольному растворению в растворителях, характерному для исходного невулканизованного каучука. После образования пространственной сетки вулканизат способен лишь к ограниченному набуханию. Равновесная степень набухания (Q∞) уменьшается с увеличением концентрации поперечных химических связей. В результате вулканизации изменяется влаго- и газопроницаемость, диэлектрическая проницаемость и коэффициент диэлектрических потерь, теплопроводность, температура стеклования и другие свойства эластомера /13,22/.

При рассмотрении зависимости модуля резиновой смеси от продолжительности вулканизации, можно установить три стадии: индукционный период, формирование вулканизационной сетки, реверсия. Индукционный период - это промежуток времени при температуре вулканизации, в течение которого не наблюдается измеримого сшивания. Длительность индукционного периода определяется стойкостью резиновых смесей к преждевременной вулканизации (подвулканизации). Индукционный период вулканизации увеличивает время пребывания резиновых смесей в вязкотекучем состоянии. На этом этапе в ней образуются комплексы ускоритель-активатор-сера, выступающие в качестве реальных сшивающих агентов /23/. Подвески типа Ка-Sx-Уск распадаются на свободные радикалы; при этом вследствие изменения механизма реакции преобладающими становятся межмолекулярные реакции, и эффективность сшивания резко возрастает. В присутствие активаторов характер превращающихся подвесков изменяется.

Изменение характера распада полисульфидных продуктов присоединения в присутствие ускорителей и активаторов оказывает влияние на уменьшение числа побочных реакций, приводящих к модификации макромолекул каучука. Основным направлением реакций является превращение первичных полисульфидных связей в ди- и моносульфидные и получение циклических сульфидов с одновременным расходованием двойных связей. Дополнительного сшивания при этом обычно не наблюдается.

Полисульфидные связи обладают относительно малой энергией (менее 268 кДж/моль), поэтому при температуре вулканизации они сравнительно легко распадаются и перегруппировываются в связи с меньшим числом атомов серы или с образованием внутримолекулярных циклических структур /22/.

Большое влияние на продолжительность индукционного периода и структуру вулканизационной сетки, а следовательно, на свойства вулканизатов оказывают химическая природа ускорителей и активаторов. При использовании эффективных вулканизационных систем подвески в основном превращаются в поперечные связи. При оценке структуры вулканизата с помощью уравнения Муни-Ривлина установлено, что при одинаковых значениях константы С1 константа С2 линейно снижается с увеличением отношения длительности индукционного периода и времени вулканизации до оптимума (по реометрическим данным). Наклон этих зависимостей обусловлен составом вулканизационных групп и типом каучука. Значение константы С2 снижается так же при прогреве вулканизата после достижения оптимума в периоде плато вулканизации. Таким образом, константа С2 уравнения Муни-Ривлина может быть связана с физической структурой вулканизата.

Из изложенного следует, что индукционный период вулканизации существенно влияет на структуру и свойства вулканизатов индивидуальных эластомеров и их комбинаций /23/.

Вслед за индукционным периодом происходит поперечное сшивание, скорость которого зависит от температуры, агента вулканизации и состава резиновой смеси. Результатом этой стадии является формирование вулканизационной структуры резины. Если продолжать нагревание и после того, как агенты вулканизации израсходованы, то наблюдается или дальнейшее повышение жесткости, или наоборот снижение модуля вулканизата. Это – стадия перевулканизации. Завершению формирования вулканизационной структуры соответствует оптимум вулканизации. В этот момент обычно получают вулканизат с наилучшими свойствами /22/.

Для процесса вулканизации оценивается плато вулканизации – отрезок времени, в течение которого значения измеряемого параметра, близкие к оптимальным, меняются относительно мало. Характер плато, который в значительной степени определяет поведение вулканизата при старении, сильно зависит от выбора вулканизующих агентов и их дозировки. В зависимости от типа и количества применяемых ускорителей получаются различные виды мостиков, которые сильно отличаются друг от друга по энергиям связи. В зависимости от последних получают большую или меньшую теплостойкость и, следовательно, более или менее ярко выраженную склонность к реверсии /15/.

Чтобы добиться достаточной для некоторых целей скорости вулканизации или достаточной степени вулканизации резин, необходимо добавить, например, лишь 0,8% особо тонкодисперсного оксида цинка (“активного оксида цинка”) и, наоборот, активатор с более крупными частицами должен вводиться в соответственно более высоких дозировках. При еще более высоких дозировках оксида цинка модуль возрастает, но это повышение следует скорее рассматривать как эффект наполнения. Следует отметить, что при повышенных дозировках и, особенно при применении мелкодисперсных сортов оксида цинка жесткость резиновых смесей значительно увеличивается; кроме того, повышается их теплопроводность, что очень важно для вулканизации горячим воздухом.

Система Ка-Sx-Уск-ZnO может быть еще дополнительно активирована добавкой жирной кислоты, например стеариновой, олеиновой, пальметиновой, которые значительно улучшают физико-механические показатели. Хотя при работе с меркаптоускорителями в сочетании с вторичными ускорителями основного характера добавления жирных кислот уже и не требуется, однако это позволяет регулировать в широких пределах время начала вулканизации.

Характер действия жирных кислот зависит от длины их молекул. Алифатические карбоновые кислоты с короткой цепью, например капроновая кислота (С5), еще не обнаруживает явно выраженного действия. С увеличением длины цепи активирующее действие становится все более отчетливым. Хотя при применении стеариновой кислоты (С17) еще не наблюдается оптимального активирующего действия (оно достигается при введении бегеновой кислоты (С21)), все же использование стеариновой кислоты в качестве активатора ускорителей дало исключительно ценные в технологическом отношении результаты.

По-видимому, из ускорителя, серы, оксида цинка и жирной кислоты образуется комплекс, который, собственно, и является ускоряющим агентом. Лучшая растворимость соли жирной кислоты по сравнению с оксидом цинка, а также лучшее распределение ускорителей и наполнителей в присутствие жирной кислоты, очевидно, также способствуют улучшению физико-механических свойств вулканизатов. Добавление жирных кислот до определенного оптимального количества при применении указанных ускорителей типа меркаптопроизводных обусловливает повышение модуля, прочности на растяжении, твердости и эластичности вулканизатов. При превышении определенной ее дозировки жирная кислота, естественно, играет роль мягчителя, в результате чего свойства вулканизата снова ухудшаются.

Применение стеариновой кислоты в смесях с сульфенамидными ускорителями обусловлено большей частью, ухудшенным распределением наполнителей. Чрезмерно большие количества стеариновой кислоты часто оказывают отрицательное влияние, а именно: ухудшают клейкость смесей при конфекции, а также уменьшают усталостную прочность вулканизатов /15, 21/.

*Производные жирных кислот.*

В резиновой промышленности, в основном зарубежом, применяются производные жирных кислот (ПЖК) полифункционального действия. Среди них выделяют шесть основных типов:

1. - аддукты полиэтиленоксида (ПЭО) и полипропиленоксида (ППО) с амидами жирных кислот;

2 - маслорастворимые мыла;

3 - водорастворимые мыла;

4 - нитрилы жирных кислот;

5 - четвертичные соединения;

6 - серусодержащие производные жирных кислот.

ПЖК этих типов применяют при полимеризации каучуков, вулканизации резиновых смесей и регенерации старых резин в качестве эмульгаторов, ПАВ, диспергаторов, мягчителей, пластификаторов, пептизаторов, вулканизующих веществ, активаторов, антиоксидантов, антиозонантов, антискорчингов, регуляторов молекулярной массы, добавок для повышения адгезии /24/.

Традиционно для уменьшения вязкости смесей в рецепт включаются пептизаторы, облегчающие разрыв полимерных цепей и облегчающие процесс пластикации (меркаптаны, сульфоновые кислоты и т.д.). Но пептизаторы трудно распределяются по массе каучука. Для снижения вязкости резиновых смесей эффективней вводить мыла жирных кислот (2-10 масс.ч.). В этом случае отпадает необходимость введения в смесь активаторов вулканизации. Повышается прочность сырых резин и их устойчивость в перевулканизации. Изделия из такой резины могут быть использованы в контакте с пищевыми продуктами. Можно использовать смеси пептизаторов и мыл жирных кислот (0,15 и 1-2 масс.ч.). В этом случае улучшается распределение пептизатора. Мыла жирных кислот вводят в резиновую смесь для получения изделий методом шприцевания.

В состав резиновых смесей могут входить и фактисы – продукты реакции смешивания растительных и животных масел с серой (5-10 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука). Они облегчают введение большого количества наполнителей и улучшают стабильность размеров экструдированных заготовок /25/.

Отечественная промышленность разработала новые технологические добавки полифункционального действия – диспактолы. Основой диспактолов является композиция стеарата цинка с синтетической жирной кислотой. В Диспактол М входит, кроме того, оксиэтилированная жирная кислота (ОЖК).

Состав исследуемых добавок позволил предложить полифункциональный характер их действия в резиновой смеси. Согласно литературным данным, ЖК и их цинковые соли являются эффективными диспергаторами технического углерода, активаторами вулканизации и пластификаторами, а ОЖК обладает, кроме того, свойствами вторичного ускорителя вулканизации. В силу этого целесообразней использовать Диспактол М в смесях с низким содержанием пластификаторов или повышенным содержанием наполнителей.

Диспактолы вводят в смесь на первой стадии, для наиболее полной реализации диспергирующей и пластифицирующей способности добавок. Добавку вводят в начале смешения вместе с каучуком и техническим углеродом, а затем добавляют остальные ингредиенты. Установлено, что при введении Диспактолов снижаются энергозатраты на смешение, в основном за счет снижения “пиковых” нагрузок в начале процесса.

Влияние добавки на пластичность и вязкость смеси незначительно, при этом значительно улучшается шприцуемость смесей. Резины без стеариновой кислоты и твердых мягчителей, содержащие Диспактол М, характеризуются пониженными гистерезисными потерями и повышенной износостойкостью /1/.

Качество смесей можно повысить модификацией алкилоламидами высокомолекулярных синтетических жирных кислот. При этом повышается скорость вулканизации в 1,3-1,5 раза при хорошем сопротивлении подвулканизации; можно сократить дозировку неорганического активатора – ZnO в 2-3 раза. Степень диспергирования ингредиентов в присутствии АВСЖК возрастает на 20-30 %, а прочность вулканизатов на 15-20 %. Это перспективные модификаторы полифункционального действия на основе доступного сырья – синтетической жирной кислоты с числом углеродных атомов более 20 /25/.

Изучение эффективности пластификатора – диспергатора эмульфина К показало, что с его добавлением улучшаются технологические свойства резиновых смесей: шприцуемость, каландруемость, литьевые свойства и др. при сохранении прочностных свойств вулканизатов. Эмульфин К представляет собой композицию, состоящую из полиэтиленгликолевого (ПЭГ-400) эфира стеариновой кислоты – 40 %, парафина – 32 % и каолина – 28 %. Выпускался на Казанском заводе синтетических нефтесмазок. В новых разработках стеариновая кислота заменена на СЖК фракции С12-С20. Мягчитель эмульфин К на основе этой фракции применяется в качестве мягчителя в резинах на основе как полярных, так и неполярных каучуков. Способствует снижению вязкости по Муни резиновых смесей. Кинетика вулканизации и физико-механические свойства вулканизатов изменяются незначительно. Рекомендуется использовать в количестве 1-5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. Способствует лучшему диспергированию наполнителя и других ингредиентов, снижает прилипание смесей к ваальцам, увеличивает скорость шприцевания резиновых смесей.

Эмульфин КС – синтетическая жирная кислота фракции С17-С20 и многоатомных спиртов (глицерина и полиэтиленгликоля). По комплексу пластоэластических, прочностных свойств, тепло- и морозостойкости резины с эмульфином-КС аналогичны резинам с эмульфином-К, что позволит высвободить стеариновую кислоту (пищевое сырье), применяемую для технических целей /26/.

## Эфиры жирных кислот

При взаимодействии высших карбоновых (жирных) кислот со спиртами образуются эфиры широко применяемые при производстве резин, пластмасс, лаков и красок. Эфиры ЖКТМ отличаются хорошей смачивающей способностью и совместимостью с большинством пленкообразующих веществ, в том числе с водными эмульсиями, латексами. Пентаэритритовые эфиры таллового масла имеют ряд преимуществ по сравнению с глицериновыми (большая вязкость и т.д.). Этерификацию таллового масла пентаэритритом проводят при 293°С и 10 %-ном избытке последнего в реакционной массе /27/.

Запатентован /28/ способ получения талловых эфиров, модифицированных жиропотом. Жиропот или отходы производства ланолина (или их смесь) нагревают до 150°С с окислами и солями двух или более валентных металлов. Затем в реакционную массу загружают многоатомные спирты и СТМ и проводят стадию этерификации до достижения низкого к.ч. Содержание жиропота или отходов производства ланолина в указанных связующих не превышает 15 %. Полученные эфиры нашли применение как в резиновой, так и в лакокрасочной промышленности.

Американская фирма Cyanamid разработала способ получения талловых эфиров, модифицированных акрилонитрилом или смесью акрилонитрила со спиртом /29/. Сополимеризацию талловых эфиров с указанными мономерами проводили в среде высококипящего алифатического углеводородного растворителя.

Эфиры алифатических карбоновых кислот широко применяются для получения резин с повышенной морозостойкостью. Наибольшее распространение получили эфиры адипиновой и себациновой кислот и одноатомных спиртов (от *н*-бутилового до изодецилового). Эти эфиры характеризуются незначительной токсичностью, поэтому они широко применяются при изготовлении упаковочных полимерных материалов для пищевых продуктов. Самым эффективным пластификатором, значительно повышающим морозостойкость резин, является дибутил себацинат (ДБС). Он хорошо совмещается с каучуками и пластмассами, имеет низкие вязкость, летучесть, высокую стойкость к экстрагированию водой, мылами и моющими средствами. ДБС склонен к экстрагированию углеводородами, что исключает возможность его применения в изделиях, контактирующими с такими средами. Он применяется для изготовления резин на основе хлоропренового и бутадиен-нитрильного каучуков с морозостойкостью до -60°С /30/.

Для улучшения технологических свойств резиновых смесей при смешении, вальцевании, экструзии разработан продукт РА-1109, представляющий собой смесь эфиров органических кислот с парафином и мелом (карбонат кальция). Введение продукта в резиновую смесь способствует снижению вязкости по Муни и улучшению перерабатываемости, понижению гистерезисных потерь, повышению динамического модуля, повышению степени диспергирования технического углерода, что улучшает динамические свойства. Введение вместо РА-1109 каждого из кампонентов дает худшие результаты. Оптимальная дозировка – 3 масс.ч. /31, 32/.

Перспективным направлением в области разработки новых целевых добавок является их синтез на основе синтетических жирных монокарбоновых кислот (СЖК) разного фракционного состава, полученных в крупнотоннажном масштабе при окислении парафиновых углеводородов нефти. На базе СЖК фракции С5-С9 и диэтиленгликоля был создан новый пластификатор, названный “эфир ЛЗ-7”. Важной особенностью пластификатора эфира ЛЗ-7 является небольшое по сравнению с другими сложноэфирными пластификаторами изменение его вязкости с температурой. Эффективность повышения морозостойкости резин на основе полярных каучуков при введении сложноэфирного пластификатора тем больше, чем меньше возрастает его вязкость с понижением температуры. Это согласуется с результатами испытания конкретных резин с эфиром ЛЗ-7, из которых следует, что по влиянию на морозостойкость резин эфир ЛЗ-7 значительно превосходит дибутилфталат и приближается к дибутилсебацинату /27/.

За рубежом эфиры ЖК широко изучаются и частично применяются /9/. Бутиловый эфир стеариновой кислоты изучался как растворитель невулканизованного каучука и может быть использован как пластификатор резиновых смесей на основе натурального и синтетического каучука. Бутиловый эфир стеариновой кислоты может действовать как пластификатор для антиадгезивов на основе уретанового каучука, для повышения связи корд-каучук и для увеличения мягкости и адгезии при обработке. Этот стеарат может быть использован для улучшения сопротивления световому старению бутадиенстирольных сополимеров. Бутиловый эфир стеариновой кислоты не только пластификатор для резин на основе хлорированного каучука, но и обеспечивает уменьшение тепловых потерь и увеличивает водонепроницаемость резин на основе синтетического каучука.

Бутандиолкапролат – это эфир с превосходным низкотемпературным поведением, поэтому может быть использован как пластификатор для широкой области каучуков. Бутилолеат применяется как смазка и пластификатор каучуков и проявляет тенденцию ускорителя вулканизации резиновых смесей.

Циклогексилстеарат работает как пластификатор синтетических каучуков, где может увеличивать эластичность и мягкость и действует также как агент, улучшающий выемку из пресс-формы. Диэтиленгликольстеарат используется для смазки каучука и может быть использован как диспергирующая добавка.

Глицерилмоностеарат действует как смазка при литье под давлением. Он же может выполнять функцию эмульгатора и стабилизатора в латексах, используется в виде 1 %-ной дисперсии в воде и позволяет диспергировать многие пигменты в этих латексах.

Глицерилтристеарат нашел применение при изготовлении фактисов – каучукоподобных продуктов путем нагревания силиконтетрахлорида и гидрированного касторового масла в композиции на основе силиконового каучука.

Метилгидроксистеарат выполняет функцию внутренней смазки и технологической добавки для уменьшения поверхностной липкости в бутиловых каучуках, он же может явиться агентом для улучшения выемки из пресс-форм /33/.

## Смоляные кислоты

Смоляные кислоты – природные карбоновые кислоты главным образом фенонтренового ряда общей формулы С19Н27-31СООН (молекулярная масса 300-304). Смоляные кислоты продуцируются всеми хвойными растениями; эти кислоты – главная составная часть живицы (50-70 % по массе), экстрактивных смолянистых веществ из соснового осмола (45-60 %), таллового масла (30-45 %), канифоли (75-95 %). Качественный состав смесей смоляных кислот практически одинаков, но наблюдаются значительные различия в их количественном составе.

Среди сиоляных кислот особенно часто встречаются трициклические соединения, отличающиеся положением двойных связей или заместителей и пространственной конфигурацией, что обусловливает различие в их химических свойствах /35/.

Смоляные кислоты таллового масла (СКТМ) являются смесью изомеров кислот С20Н30О2 и продуктов их диспропорционирования под влиянием температуры или кислых катализаторов. К ним оносятся левопимаровая (следы), декстропимаровая, изодекстропимаровая, абиетиновая, неоабиетиновая, палюстровая, дигидроабиетиновая, тетрагидроабиетиновая и дегидроабиетиновая кислоты /7/. Разработанные способы выделения и идентификации смоляных кислот позволили получить более точные данные о составе смоляных кислот, в частности, опровергнуть мнение Аскана о наличии в талловом масле особой пинабиетиновой кислоты. Установлено, что пинабиетиновая кислота представляет собой смесь, по крайней мере, трех или четырех смоляных кислот.

Смоляные кислоты таллового масла отличаются от смоляных кислот, находящихся в смолах соснового дерева, как в количественном, так и в качественном отношении. Это во многом объясняется условиями их получения.

Первичная левопимаровая кислота легко изомеризуется в секреции дерева, а также при нагревании в щелочной или кислой среде, образуя адиетиновую и другие кислоты.

Таким образом, смоляные кислоты таллового масла состоят из декстропимаровой и тетрагидроабиетиновой кислот, а также из продуктов окисления. Это предопределяет качество получаемой из указанных смоляных кислот талловой канифоли и позволяет получить из них большое количество других продуктов, т.к. дегидроабиетиновая кислота имеет бензольное ядро /6, 7/.

Смоляные кислоты таллового масла легко окисляются кислородом воздуха. При этом уменьшается их растворимость в бензиновых углеводородах. Нерастворимая в петролейном эфире часть СКТМ (оксикислоты) служит поэтому мерой самоокисления. Прежде всего, самоокислению подвергаются кислоты типа абиетиновой. Декстропимаровые кислоты не окисляются /34/.

Смоляные кислоты таллового масла нашли свое применение в резиновой промышленности. Например, для увеличения озоностойкости резин, они содержат 1-4 масс.ч. смеси, содержащей по30-35 масс.ч. три сложных эфира спиртов С6, С12, С18 со смоляными кислотами, полученными при химической переработке древесины сосны – из живичной, экстракционной и талловой канифоли и из жирных отходов производства крафт-бумаги /35/.

Для увеличения скорости вулканизации, уменьшения внутреннего трения при каландровании и экструзии, повышения адгезионных свойств резины, резиновая смесь содержит 5-35 масс.ч. производных смоляных кислот с амидными группами, формулы R1N(H)R2 /36/.

В качестве повысителей клейкости, в резинах для автокамер применяют пентол “C” и пентол “П”, изготавливаемые на основе таллового пека, являющегося вторичным продуктом целлюлозо-бумажной промышленности при получении талловой канифоли методом ректификации таллового масла /37/.

## Исследование таллового масла в качестве заменителя более дорогих технологических добавок

На современном этапе рыночных отношений в России проблемы, связанные с разработкой научных основ производства и технологии оформления процессов, а также ассортимента химических продуктов и реактивов химического синтеза претерпевают некоторые изменения. Это связано с резким повышением цен на нефтехимическое сырье и, как следствие, значительным сокращением их производства, а подчас и остановки ряда промышленных предприятий, использующих эти соединения /38/.

По оценкам отечественных и зарубежных экономистов, а также маркетинговых служб, в настоящее время в качестве заменителя таких компонентов наиболее целесообразным оказалось применение натуральных продуктов природного происхождения, как наиболее дешевых и экологически безопасных. Причем эта тенденция может сохраниться и в будущем.

Следует заметить, что на сегодняшний день в России выпуск растительных масел и животных жиров технического назначения далек от совершенства, и ни в коей мере не может обеспечить потребности различных отраслей промышленности в этих продуктах. Поэтому сегодня научные исследования в рассматриваемой области направлены на получение растительного сырья с повышенным содержанием кислот требуемого состава, а также на совершенствование методов энергосберегающей технологии, таких как ферментативное расщепление жиров, мембранная очистка получаемых продуктов, совершенствование катализаторов технологических процессов.

Учеными Ярославского Государственного Технического Университета были сделаны разработки, базирующиеся на так называемых “олеохимикатах” – продуктах переработки биоразлагаемого, нетоксичного сырья растительного и животного происхождения. Сегодня повышению роли “олеохимикатов” в качестве сырья для промышленного использования способствует не только сближение цен на нефтехимические и натуральные продукты, но также фактор их быстрой возобновляемости, что особенно важно в современных условиях ограниченности большинства сырьевых ресурсов.

В результате проведенных исследований были предложены простые и доступные способы переработки “олеохимикатов” в различные продукты. При этом основное внимание уделялось процессам получения алифатических эфиров жирноненасыщенных кислот. Это связано с тем, что процессы дистилляции, хранения, транспортирования и переработки алифатических эфиров жирноненасыщенных кислот экономически более выгодны и безопасны, чем соответствующие процессы с жирными кислотами и там более с растительными и животными жирами /39/.

Источником для синтеза таких продуктов могут служить жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ) – многотоннажный, побочный продукт переработки древесины, выпускаемый практически на всех целлюлозо-бумажных комбинатах России. Это надежный и возобновляемый источник сырья. Жирнокислотный состав ЖКТМ близок к составу кислот, получаемых из пищевых растительных масел, а стоимость их примерно в 4 раза ниже самого дешевого из них /30/.

## Выводы из обзора литературы и постановка цели работы

Исходя из изложенного в аналитическом обзоре, можно сделать следующие выводы:

В настоящее время в резиновой промышленности, в основном зарубежом, широко используются продукты растительного и животного происхождения в качестве ингредиентов различного назначения. Эти продукты - надежный, возобновляемый в больших количествах, недорогой, нетоксичный источник сырья.

Наибольший интерес представляют продукты переработки жирных кислот таллового масла – побочного продукта при переработке древесины.

Согласно литературным данным, жирные кислоты и их призводные могут являться эффективными пептизаторами каучуков, вторичными активаторами вулканизации, технологическими добавками, диспергаторами технического углерода и пластификаторами.

В настоящее время в России разрабатываются простые промышленные технологии получения жирных кислот и их эфиров путем переработки таллового масла.

В связи с выше изложенным целью работы является исследование влияния продуктов переработки жирных кислот таллового масла на свойства резиновых смесей, в частности в качестве вторичных активаторов вулканизации.

## 2 Объекты и методы исследования

## 2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования были взяты алифатические эфиры жирных кислот таллового масла, олеиновой, стеариновой кислоты, подсолнечного и льняного масла, полученные при этерификации исходного продукта спиртами и последующей ректификацией под вакуумом, а также сами жирные кислоты таллового масла и различные димеры на базе ЖКТМ, имеющие нелинейное сложное пространственное строение. Жирные кислоты представлены преимущественно кислотами С18 различной степени ненасыщенности. Разработанный на кафедре химической технологии органических веществ ЯГТУ процесс глубокой переработки ЖКТМ позволяет получать жидкие маловязкие продукты, различающиеся химическим составом, непредельностью и кислотностью. Большинство исследуемых производных ЖКТМ хорошо совместимы с каучуками общего назначения и в меньшей степени с каучуками специального назначения.

Оценка данных продуктов проводилась в ненаполненных и наполненных техническим углеродом резиновых смесях на основе каучуков общего и специального назначения по рецептурам, приведенным в таблицах 1-6.

Физико-химические характеристики исследуемых продуктов приведены в таблице 7, а групповой состав в таблице 8.

Таблица 1 – Рецепты резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 с различной дозировкой МЭ ЖКТМ

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ингредиенты | Содержание метиловых эфиров ЖКТМ, масс.ч. на 100 масс.ч. каучука | | | | | | | | Контроль | |
| 0 | 0,16 | 2 | 5 | 10 | 15 | 30 | 60 | Сте-арино-вая кис-лота | Оле-ино-вая кис-лота |
| СКИ-3 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Белила цинковые | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Сульфенамид Ц | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| Сера | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | - | 0,16 | 2 | 5 | 10 | 15 | 30 | 60 | - | - |
| Стеариновая кислота | - | - | - | - | - | - | - | - | 2 | - |
| Олеиновая кислота | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2 |
| Итого | 108,3 | 108,46 | 110,3 | 113,3 | 118,3 | 123,3 | 138,3 | 168,3 | 110,3 | 110,3 |

Таблица 2 – Рецепты резиновых смесей содержащих различные олеохимикаты на основе каучука СКИ-3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ингредиенты | Массовые части на 100 массовых частей каучука | | | | | | | | |
| Метило-вые эфи-ры ЖКТМ | Про-пиловые эфи-ры ЖКТМ | Бутило-вые эфи-ры ЖКТМ | Изо-пропило-вые эфи-ры ЖКТМ | Диэфи-ры ди-мер-ных кис-лот | Пен-тол | Контроль | | |
| Сте-ари-но-вая кис-ло-та | Оле-ино-вая кис-ло-та | Без олеохи-ми-ката |
| СКИ-3 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Сера | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Сульфенамид Ц | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| Белила цинковые | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Метиловый эфир ЖКТМ | 2 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Пропиловый эфир ЖКТМ | - | 2 | - | - | - | - | - | - | - |
| Бутиловый эфир ЖКТМ | - | - | 2 | - | - | - | - | - | - |
| Изопропиловый эфир ЖКТМ | - | - | - | 2 | - | - | - | - | - |
| Диэфиры димерных кислот | - | - | - | - | 2 | - | - | - | - |
| Пентаэритри-товый эфир ЖКТМ | - | - | - | - | - | 2 | - | - | - |
| Стеариновая кислота | - | - | - | - | - | - | 2 | - | - |
| Олеиновая кислота | - | - | - | - | - | - | - | 2 | - |
| Итого | 110,3 | 110,3 | 110,3 | 110,3 | 110,3 | 110,3 | 110,3 | 110,3 | 108,3 |

Таблица 3 – Рецепт резиновых смесей на основе каучуков СКМС-10К и СКМС-30АРКМ-15 содержащих различные олеохимикаты

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ингредиенты | Массовые части на 100 массовых частей каучука | | | | | | | |
| Без оле-охи-ми-ката | Оле-ино-вая кис-лота | Сте-ари-новая кис-лота | ЖКТМ | Мети-ловые эфиры ЖКТМ | Ди-эфиры димер-ных кис-лот | Пен-тол | Метило-вые эфиры олеино-вой кислоты ЖКТМ |
| СКМС-30АРКМ15 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| СКМС-10К | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Сера | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Каптакс | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| Сульфенамид Ц | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Белила цинковые | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Масло ЯП-15 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 |
| Битум | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Воск защитный | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Ацетонанил Р | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Ангидрид фталевый | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Мел | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Техуглерод П 514 | 62 | 62 | 62 | 62 | 62 | 62 | 62 | 62 |
| Олеиновая кислота | - | 3 | - | - | - | - | - | - |
| Стеариновая кислота | - | - | 3 | - | - | - | - | - |
| ЖКТМ | - | - | - | 3 | - | - | - | - |
| МЭ ЖКТМ | - | - | - | - | 3 | - | - | - |
| Диэфиры димер-ных кислот | - | - | - | - | - | 3 | - | - |
| Пентол | - | - | - | - | - | - | 3 | - |
| МЭОКЖКТМ | - | - | - | - | - | - | - | 3 |
| Итого | 205,2 | 207,2 | 207,2 | 207,2 | 207,2 | 207,2 | 207,2 | 207,2 |

Таблица 4 – Рецепты резиновых смесей на основе каучука СКИ-3, содержащих олеохимикаты различного химического состава

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ингредиенты | Массовые части на 100 массовых частей каучука | | | | | |
| Без олеохи-миката | Стеари-новая кислота | ЖКТМ | Мети-ловые эфиры ЖКТМ | Диэфи-ры димер-ных кислот | Пентол |
| СКИ-3 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Сера | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Альтакс | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Белила цинковые | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| ДФГ | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Стеариновая кислота | - | 3 | - | - | - | - |
| ЖКТМ | - | - | 3 | - | - | - |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | - | - | - | 3 | - | - |
| Диэфиры димерных кислот | - | - | - | - | 3 | - |
| Пентаэритритовый эфир (пентол) | - | - | - | - | - | 3 |
| Итого | 109,6 | 111,6 | 111,6 | 111,6 | 111,6 | 111,6 |

Таблица 5 – Рецепты резиновых смесей на основе натурального каучука, содержащих олеохимикаты различного химического состава

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ингредиенты | Массовые части на 100 массовых частей каучука | | | | | | |
| Без олео-хими-ката | Стеарино-вая кисло-та | ЖКТМ | Мети-ловые эфиры ЖКТМ | Диэфи-ры димер-ных кислот | Пен-тол | МЭОКЖКТМ |
| НК | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Сера | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Каптакс | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Тиурам | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| Белила цинковые | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Стеариновая кислота | - | 2 | - | - | - | - | - |
| ЖКТМ | - | - | 2 | - | - | - | - |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | - | - | - | 2 | - | - | - |
| Диэфиры димерных кислот | - | - | - | - | 2 | - | - |
| Пентаэритритовый эфир подсолнечного масла (пентол) | - | - | - | - | - | 2 | - |
| Метиловые эфиры олеиновой кислоты ЖКТМ | - | - | - | - | - | - | 2 |
| Парафин | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Диафен ФП | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Дибутилфталат | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Техуглерод К 354 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Итого | 143,03 | 145,03 | 145,03 | 145,03 | 145,03 | 145,03 | 145,03 |

Таблица 6 – Рецепт резиновых смесей на основе каучуков СКИ-3, СКД и СКМС-30АРКМ-15 содержащих олеохимикаты различного химического состава

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ингредиенты | Массовые части на 100 массовых частей каучука | | | | | | | |
| Без оле-охи-ми-ката | Оле-ино-вая кис-лота | Сте-ари-новая кис-лота | ЖКТМ | Мети-ловые эфиры ЖКТМ | Ди-эфиры димер-ных кис-лот | Пен-тол | Метило-вые эфиры олеино-вой кислоты ЖКТМ |
| СКМС-30АРКМ15 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| СКИ-3 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| СКД | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Сера | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 |
| Сульфенамид М | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Белила цинковые | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Масло ЯП-15 | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 |
| Битум | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Воск защитный | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Диафен ФП | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| Ацетонанил Р | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Техуглерод П 234 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| Олеиновая кислота | - | 3 | - | - | - | - | - | - |
| Стеариновая кислота | - | - | 3 | - | - | - | - | - |
| ЖКТМ | - | - | - | 3 | - | - | - | - |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | - | - | - | - | 3 | - | - | - |
| Диэфиры димер-ных кислот | - | - | - | - | - | 3 | - | - |
| Пентол | - | - | - | - | - | - | 3 | - |
| МЭОКЖКТМ | - | - | - | - | - | - | - | 3 |
| Итого | 200,6 | 203,6 | 203,6 | 203,6 | 203,6 | 203,6 | 203,6 | 203,6 |

Таблица 7 – Физико-химические характеристики продуктов на базе жирных кислот таллового масла (ЖКТМ)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| N° образца | Название вещества | nD | Кислотное число, мгКОН/г | Число омыления, мгКОН/г | Йодное число, гY2/100г |
| 1 | Жирные кислоты таллового масла | 1,472 | 188 | 191 | 156 |
| 2 | Стеариновая кислота | 1,438 | 184 | 186 | 3,2 |
| 3 | Олеиновая кислота | 1,452 | 185 | 205 | 110 |
| 4 | Метиловые эфиры ЖКТМ | 1,464 | 1,8 | 192 | 155 |
| 5 | Метиловые эфиры олеиновой кислоты | 1,470 | 0,3 | 186 | 108 |
| 6 | Метиловые эфиры подсолнечного масла | 1,468 | 0,3 | 198 | 126 |
| 7 | Метиловые эфиры льняного масла | 1,471 | 0,2 | 194 | 184 |
| 8 | Бутиловые эфиры ЖКТМ | 1,472 | 0,41 | 196 | 168 |
| 9 | Изо-пропиловые эфиры ЖКТМ | 1,469 | 0,8 | 194 | 167 |
| 10 | Пропиловые эфиры ЖКТМ | 1,468 | 1,2 | 191 | 168 |
| 11 | Гептиловые эфиры ЖКТМ | 1,464 | 10,8 | 189 | 152 |
| 12 | Диэфиры дикарбоновых кислот | 1,476 | 13,4 | 176 | 110 |
| 13 | Пентоэритритовый эфир жирных кислот подсолнечного масла (пентол) |  | 1,2 | 186 | 99 |

Таблица 8 – Групповой химический состав продуктов на базе жирных кислот таллового масла

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| N° | Групповой химический состав | Содержание, % |
| 1 | Жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ)  Жирные кислоты:   * Пальмитиновая; * Олеиновая; * Линолевая; * Линоленовая; * i-линолевая.   Смоляные кислоты:   * абиетиновая;   -ливапимаровая. | 95,0  2,14  32,56  39,36  19,51  6,41  5,0  2,5  2,5 |
| 2 | Метиловые эфиры ЖКТМ:  Метиловый эфир пальмитиновой кислоты  СН3-(СН2)14-СООСН3  Метиловый эфир пальмитолеиновой кислоты  СН3-(СН2)6-СН=СН-(СН2)6-СООСН3  Метиловый эфир олеиновой кислоты  СН3-(СН2)7-СН=СН-(СН2)7-СООСН3  Метиловый эфир линолевой кислоты  СН3-(СН2)4-СН=СН-СН2-СН=СН-(СН2)7-СООСН3  Метиловый эфир линоленовой кислоты  СН3-(СН2)3-СН=СН-СН2-СН=СН-СН2-СН=СН-(СН2)7-СООСН3  Метиловый эфир i-линолевой кислоты  СН3-СН2-СН=СН-СН2-СН=СН-СН2-СН=СН-(СН2)7-СООСН3 | 0,84  1,32  32,56  39,36  19,51  6,41 |
| 3 | Метиловые эфиры олеиновой кислоты  Метиловый эфир стеариновой кислоты  Метиловый эфир пальмитиновой кислоты  Метиловый эфир олеиновой кислоты  Метиловый эфир линолевой кислоты | 6,85  11,51  24,13  57,51 |
| Продолжение таблицы 8 - Групповой химический состав продуктов на базе жирных кислот таллового масла | | |
| N° | Групповой химический состав | Содержание, % |
| 4 | Гептиловые эфиры ЖКТМ  Групповой состав такойже как у метиловых эфиров ЖКТМ |  |
| 5 | Бутиловые эфиры ЖКТМ  Групповой состав такойже как у метиловых эфиров ЖКТМ |  |
| 6 | Изо-пропиловые эфиры ЖКТМ Групповой состав такойже как у метиловых эфиров |  |
| 7 | Пропиловые эфиры ЖКТМ  Групповой состав такойже как у метиловых эфиров ЖКТМ |  |
| 8  ⎯⎯⎯⎯⎯ | Диэфиры дикарбоновых кислот  СН3-(СН2)5  CН=СН-(СН2)7-СООСН3  СН3-(СН2)5 (CН2)7-CООCН3  Содержание моноэфиров ЖКТМ  Состав метиловых эфиров такойже как у метиловых эфиров ЖКТМ  Содержание основного вещества | 5  95 |
| 9 | Пентоэритритовый эфир жирных кислот подсолнечного масла (пентол)  R1СООН2С СН2ООСR2 С R3СООН2С CН2ООСR4  Где, R1 может быть стеариновая кислота;  R2 может быть пальмитиновая кислота;  R3 может быть олеиновая кислота;  R4 может быть линолевая и линоленовая кислота. | 4,1  6,0  3,0  59,9 |

## 2.2 Методы исследования

Для оценки поведения исследуемых продуктов в резиновых смесях и их влияния на свойства резин использовали следующий комплекс методов исследования:

Метод определения вязкости по Муни ГОСТ 10732-64

Метод определения кинетики вулканизации на реометре Монсанто ГОСТ 12535-78

Метод определения сопротивления раздиру ГОСТ 262-75

Метод определения твердости по Шору А ГОСТ 263-75

Метод определения температуростойкости ГОСТ 270-75

Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении ГОСТ 270-75

Метод определения стойкости к термическому старению ГОСТ 9024-75

Метод определения вязкости по Муни ГОСТ 10732-64

Метод определения пластичности ГОСТ 415-75

Метод определения способности к преждевременной вулканизации ГОСТ 41141-75

## 3. Экспериментальная часть

Ныне основная масса ингредиентов резиновых смесей производится путем переработки нефтепродуктов, в то время как экологически чистые продукты на базе возобновляемого сырья растительного и животного происхождения, в том числе на основе масел и жиров, находят незначительное применение в отечественной резиновой промышленности. Однако интерес к таким продуктам, которые называют олеохимикатами, будет расти в связи с ограниченностью мировых запасов нефти и токсичностью большинства нефтепродуктов.

Одним из альтернативных нефти источников сырья может служить талловое масло – побочный продукт переработки древесины в целлюлозобумажной промышленности. В его состав входят жирные и смоляные кислоты, неомыляемые вещества и примеси природного происхождения. Жирные кислоты представлены преимущественно кислотами С18 различной степени насыщенности.

Оценивая перспективы применения продуктов переработки таллового масла в резинах, в настоящей работе использовали продукты на основе жирных кислот таллового масла (ЖКТМ), а в отдельных случаях применяли продукты на основе жирных кислот подсолнечного и льняного масла.

Разработанный на кафедре химической технологии органических веществ Ярославского государственного технического университета процесс глубокой переработки животных и растительных жиров, и в том числе ЖКТМ, позволяет получать путем взаимодействия жирных кислот со спиртами различного строения сложные эфиры этих кислот – жидкие маловязкие продукты, различающиеся химическим составом, непредельностью и кислотностью.

Поскольку жирные кислоты представлены преимущественно кислотами С18 различной степени ненасыщенности. Сложные эфиры ЖКТМ, выбранные в качестве объектов исследования, различались строением спиртового радикала. Физико-химические характеристики и химический состав этих продуктов приведены в таблицах 7 и 8.

Сложные эфиры, выбранные в работе в качестве объектов исследования, по химическому строению можно разделить на три группы.

1. Сложные эфиры, в которых спиртовой радикал представлен алифатическими спиртами нормального и изостроения с количеством атомов углерода от С1 доС7.
2. Диэфиры дикарбоновых кислот[[1]](#footnote-1), полученные в результате процесса димеризации ненасыщенных эфиров карбоновых кислот, по реакции Дильса-Альбера.
3. Сложные эфиры трехатомного спирта - глицерина[[2]](#footnote-2).

С целью определения функций, которые могут выполнять эфиры жирных кислот в резиновых смесях и вулканизатах, исследовали влияние содержания метилового эфира ЖКТМ на технологические свойства ненаполненных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3, кинетику их вулканизации и физико-механические характеристики вулканизатов.

Выбор метилового эфира обусловлен его практической доступностью и сравнительной дешевизной; выбирая каучук СКИ-3, исходили из того, что ненаполненные резины на основе этого каучука обладают высокими физико-механическими характеристиками.

Рецептура резиновых смесей, включающая метиловый эфир ЖКТМ и каучук СКИ-3 представлена в таблице 1. В качестве контрольных были взяты резиновые смеси, не содержащие олеохимиката[[3]](#footnote-3), и содержащие стеариновую и олеиновую кислоту.

Изготовление резиновых смесей проводили на вальцах при температуре 70-80°С. Продолжительность изготовления смесей во всех случаях (кроме смеси, содержащей 60 масс.ч. метилового эфира ЖКТМ) не превышала 13-15 минут.

В таблицах 9, 10, 11 и на рисунках 1, 2 представлены данные кинетики вулканизации ненаполненных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3, содержащих 0,16-60 масс.ч. метилового эфира ЖКТМ. Испытание резиновых смесей на реометре Монсанто проводили при температуре 143°С и 155°С сразу по окончании изготовлении резиновых смесей (табл. 9) и через три месяца (табл. 10).

Таблица 9 - Влияние содержания метилового эфира ЖКТМ на кинетику вулканизации при испытании на реометре Монсанто ненаполненных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3

Температура испытания 143°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Содержание МЭЖКТМ, масс.ч. | | | | | | | | Контроль |
| 0 | 2 | 5 | 10 | 15 | 30 | 60 | Стеа-риновая кислота | |
| Максимальный крутящий момент, Н\*м | 15 | 25,7 | 24,9 | 23,0 | 21,1 | 17,9 | 9,8 | 27,0 | |
| Минимальный крутящий момент, Н\*м | 8,8 | 8,1 | 8,2 | 6,9 | 6,2 | 5,2 | 3,6 | 9,4 | |
| Время начала вулканизации, мин | 35,5 | 28,0 | 20,5 | 16,3 | 13,7 | 12,1 | 10,2 | 35,5 | |
| Оптимальное время вулканизации, мин | 44,3 | 40,8 | 27,5 | 20,9 | 17,5 | 15,2 | 12,8 | 44,5 | |
| Скорость вулканизации, %/мин | 6,7 | 7,8 | 14,3 | 21,7 | 26,3 | 32,3 | 38,5 | 6,3 | |

Суммируя эти трехкратные испытания, можно отметить, что минимальный крутящий момент (Мmin), характеризующий начальную вязкость резиновых смесей, и максимальный крутящий момент (Мmax), характеризующий жесткость вулканизованных резин. Для резиновых смесей, содержащих до 5 масс.ч. олеохимиката и для контрольных резиновых смесей, содержащих стеариновую и олеиновую кислоту, максимальный крутящий момент практически одинаков.

При увеличении содержания олеохимиката (от 10 масс.ч. и более) имеет место снижение и Мmin и Мmax, что, по-видимому, можно связать с нарастающим проявлением пластифицирующих свойств олеохимиката (и с нарастающей деструкцией каучука в период введения олеохимиката на вальцах).

Таблица 10 - Влияние содержания метилового эфира ЖКТМ на кинетику вулканизации при испытании на реометре Монсанто ненаполненных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 (через три месяца)

Температура испытания 143°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Содержание МЭЖКТМ, масс.ч. | | | | | | | | Контроль | |
| 0 | 2 | 5 | 10 | 15 | 30 | 60 | Стеариновая кислота | | Олеиновая кислота |
| Максимальный крутящий момент, Н\*м | 26,4 | 25,2 | 24,5 | 22,8 | 20,9 | 16,5 | 10,1 | 26,2 | | 25,0 |
| Минимальный крутящий момент, Н\*м | 7,5 | 7,0 | 7,3 | 6,0 | 6,1 | 4,6 | 3,5 | 7,4 | | 6,7 |
| Время начала вулканизации, мин | 29,1 | 23,2 | 18,0 | 13,7 | 11,6 | 10,6 | 9,9 | 20,0 | | 20,5 |
| Оптимальное время вулканизации, мин | 43,5 | 31,6 | 25,3 | 18,8 | 15,5 | 13,6 | 12,7 | 43,2 | | 43,7 |
| Скорость вулканизации, %/мин | 6,9 | 11,9 | 13,7 | 19,6 | 25,6 | 33,3 | 35,7 | 4,3 | | 4,0 |

Уже при равных дозировках олеохимиката и жирных кислот в резиновых смесях проявляется тенденция к сокращению времени начала вулканизации и оптимального времени вулканизации резиновых смесей с олеохимикатом. С увеличением содержания олеохимиката в резиновых смесях скорость вулканизации значительно увеличивается. Трехмесячная вылежка анализируемых и контрольных резиновых смесей не изменяет закономерностей изменения их вулканизационных характеристик (табл.10).

Вулканизуя анализируемые резиновые смеси, диапазон времен вулканизации подбирали, учитывая ускорение вулканизации с ростом содержания олеохимиката. Результаты определения физико-механических показателей анализируемых резин представлены в таблицах 12-17 и на рисунках 3-7.

Таблица 11 - Влияние содержания метилового эфира ЖКТМ на кинетику вулканизации при испытании на реометре Монсанто ненаполненных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3

Температура испытания 155°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Содержание МЭЖКТМ, масс.ч. | | | | | | | | Контроль | |
| 0 | 0,16 | 2 | 5 | 10 | 15 | 30 | 60 | Стеариновая кислота | Олеиновая кислота |
| Максимальный крутящий момент, Н\*м | 26,5 | 26,2 | 25,5 | 24,0 | 22,1 | 20,0 | 16,7 | 8,9 | 26,5 | 26,3 |
| Минимальный крутящий момент, Н\*м | 9,0 | 8,8 | 8,2 | 8,0 | 6,8 | 5,9 | 4,8 | 3,0 | 9,7 | 8,0 |
| Время начала вулканизации, мин | 15,0 | 14,0 | 10,5 | 8,2 | 6,5 | 5,8 | 5,2 | 4,6 | 16,8 | 11,5 |
| Оптимальное время вулканизации, мин | 22,6 | 21,2 | 13,9 | 10,4 | 8,4 | 7,4 | 6,6 | 5,7 | 22,6 | 22,4 |
| Скорость вулканизации, %/мин | 13,1 | 13,9 | 29,4 | 45,4 | 52,6 | 62,5 | 71,4 | 90,9 | 17,2 | 9,2 |



Таблица 12 - Влияние содержания метилового эфира ЖКТМ на физико-механические характеристики ненаполненных резин на основе каучука СКИ-3

Режим вулканизации: температура 143°С, время 30 минут.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Содержание метилового эфира ЖКТМ, масс.ч. | | | | | | | | Контроль | |
| 0 | 0,16 | 2 | 5 | 10 | 15 | 30 | 60 | Стеариновая кислота | Олеиновая кислота |
| Условное напряжение при удлинении 300%, Мпа | 0,4 | 1,4 | 1,2 | 1,2 | 0,8 | 0,4 | 0,4 | - | 0,8 | 0,8 |
| Условное напряжение при удлинении 500%, Мпа | 0,8 | 3,9 | 3,3 | 2,8 | 2,0 | 1,6 | 0,8 | - | 1,5 | 1,5 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 9,3 | 29,8 | 29,8 | 26,4 | 23,3 | 19,4 | 15,2 | 6,1 | 9,6 | 9,6 |
| Удлинение при разрыве, % | 930 | 760 | 770 | 790 | 820 | 860 | 930 | 1190 | 740 | 740 |
| Относительное остаточное удлинение, % | 3 | 13 | 8 | 7 | 8 | 6 | 4 | 5 | 2 | 2 |

Таблица 13 - Влияние содержания МЭЖКТМ на физико-механические характеристики ненаполненных резин на основе СКИ-3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Содержание метилового эфира ЖКТМ, масс.ч. | | | | | | | | |
| 0 | | | | | 0,16 | | | |
| Продолжительность вулканизации при 143°С | 30 | 40 | 50 | 60 | 30 | | 40 | 50 | 60 |
| Условное напряжение при удлинении 300%, Мпа | 0,4 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,4 | | 1,3 | 1,2 | 0,8 |
| Условное напряжение при удлинении 500%, Мпа | 0,8 | 3,5 | 2,7 | 2,4 | 3,9 | | 3,4 | 2,8 | 2,4 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 9,3 | 31,1 | 27,2 | 25,9 | 29,8 | | 30,6 | 26,7 | 27,4 |
| Удлинение при разрыве, % | 930 | 760 | 780 | 790 | 760 | | 770 | 780 | 820 |
| Относительное остаточное удлинение, % | 3 | 10 | 6 | 5 | 13 | | 11 | 7 | 6 |
| Дисперсия по прочности | 0,693 | 0,077 | 0,075 | 0,044 | 0,126 | | 0,037 | 0,027 | 0,003 |
| Доверительный интервал | 1,16 | 0,39 | 0,38 | 0,29 | 0,49 | | 0,27 | 0,23 | 0,08 |

Таблица 14 - Влияние содержания МЭЖКТМ на физико-механические характеристики ненаполненных резин на основе СКИ-3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Содержание метилового эфира ЖКТМ, масс.ч. | | | | | | | | |
| 2 | | | | | 5 | | | |
| Продолжительность вулканизации при 143°С | 30 | 40 | 50 | 60 | 25 | | 30 | 40 | 50 |
| Условное напряжение при удлинении 300%, Мпа | 11,2 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 1,4 | | 1,2 | 0,8 | 0,9 |
| Условное напряжение при удлинении 500%, Мпа | 3,3 | 2,9 | 2,5 | 2,0 | 2,7 | | 2,8 | 2,0 | 1,8 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 29,8 | 27,4 | 24,1 | 25,6 | 26,8 | | 26,4 | 25,3 | 24,7 |
| Удлинение при разрыве, % | 770 | 790 | 810 | 820 | 770 | | 790 | 800 | 830 |
| Относительное остаточное удлинение, % | 8 | 8 | 6 | 5 | 8 | | 7 | 7 | 6 |
| Дисперсия по прочности | 0,018 | 0,007 | 0,005 | 0,005 | 0,022 | | 0,02 | 0,006 | 0,006 |
| Доверительный интервал | 0,19 | 0,12 | 0,39 | 0,39 | 0,21 | | 0,2 | 0,11 | 0,11 |

Таблица 15 - Влияние содержания МЭЖКТМ на физико-механические характеристики ненаполненных резин на основе СКИ-3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Содержание метилового эфира ЖКТМ, масс.ч. | | | | | | | | |
| 10 | | | | | 15 | | | |
| Продолжительность вулканизации при 143°С | 17 | 20 | 30 | 40 | 15 | | 17 | 20 | 30 |
| Условное напряжение при удлинении 300%, Мпа | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,9 | | 0,8 | 0,4 | 0,4 |
| Условное напряжение при удлинении 500%, Мпа | 2,4 | 2,2 | 2,0 | 2,0 | 1,8 | | 1,9 | 1,7 | 1,6 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 20,2 | 21,1 | 23,3 | 23,0 | 23,1 | | 20,7 | 17,6 | 19,4 |
| Удлинение при разрыве, % | 760 | 790 | 820 | 840 | 820 | | 800 | 810 | 860 |
| Относительное остаточное удлинение, % | 8 | 8 | 8 | 4 | 8 | | 6 | 4 | 6 |
| Дисперсия по прочности | 0,035 | 0,014 | 0,011 | 0,004 | 0,027 | | 0,027 | 0,020 | 0,020 |
| Доверительный интервал | 0,26 | 0,16 | 0,15 | 0,09 | 0,23 | | 0,23 | 0,2 | 0,2 |

Таблица 16 - Влияние содержания МЭЖКТМ на физико-механические характеристики ненаполненных резин на основе СКИ-3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Содержание метилового эфира ЖКТМ, масс.ч. | | | | | | | | |
| 30 | | | | | 60 | | | |
| Продолжительность вулканизации при 143°С | 13 | 17 | 20 | 30 | 11 | | 17 | 20 | 30 |
| Условное напряжение при удлинении 300%, МПа | 0,8 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |  | |  |  |  |
| Условное напряжение при удлинении 500%, МПа | 1,5 | 1,2 | 0,8 | 0,8 |  | |  |  |  |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 21,1 | 19,2 | 14,3 | 15,2 | 10,1 | | 9,9 | 9,6 | 6,1 |
| Удлинение при разрыве, % | 880 | 890 | 900 | 930 | 1130 | | 1150 | 1190 | 1190 |
| Относительное остаточное удлинение, % | 7 | 7 | 6 | 4 | 6 | | 8 | 8 | 5 |
| Дисперсия по прочности | 0,05 | 0,044 | 0,017 | 0,003 | 0,045 | | 0,008 | 0,007 | 0,005 |
| Доверительный интервал | 0,31 | 0,29 | 0,18 | 0,08 | 0,29 | | 0,12 | 0,11 | 0,10 |

Таблица 17 - Влияние содержания МЭЖКТМ на физико-механические характеристики ненаполненных резин на основе СКИ-3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Контрольные смеси | | | | | | | | |
| Стеариновая кислота | | | | | Олеиновая кислота | | | |
| Продолжительность вулканизации при 143°С | 30 | 40 | 50 | 60 | 30 | | 40 | 50 | 60 |
| Условное напряжение при удлинении 300%, МПа | 0,8 | 1,5 | 1,1 | 1,1 | 0,8 | | 1,2 | 1,2 | 0,9 |
| Условное напряжение при удлинении 500%, МПа | 1,5 | 3,8 | 2,7 | 2,6 | 1,5 | | 2,7 | 2,7 | 2,2 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 9,6 | 31,5 | 28,1 | 27,1 | 9,6 | | 29,9 | 29,2 | 28,7 |
| Удлинение при разрыве, % | 740 | 760 | 780 | 800 | 740 | | 760 | 780 | 770 |
| Относительное остаточное удлинение, % | 2 | 10 | 8 | 6 | 2 | | 11 | 9 | 7 |
| Дисперсия по прочности | 0,058 | 0,038 | 0,019 | 0,01 | 0,042 | | 0,013 | 0,01 | 0,003 |
| Доверительный интервал | 0,33 | 0,27 | 0,19 | 0,14 | 0,28 | | 0,16 | 0,14 | 0,08 |



Как видно из рис. 3-7, и таблиц 12-17 с ростом содержания олеохимиката в резиновой смеси наблюдается изменение физико-механических характеристик резин: снижение условных напряжений при заданном удлинении и условной прочности при растяжении, но однородность резин растет. Такая картина имеет место как для резин, свулканизованных в оптимуме, так и для резин, свулканизованных в течение одинакового времени (30 минут при температуре 143°С), причем уровень падения изучаемых характеристик меньше для резин, свулканизованных в оптимуме.



Степень сшивания резин, определяемая по величине набухания резин в толуоле, снижается с увеличением дозировки МЭЖКТМ в резине (рис. 8, табл. 18). Следует отметить, что уровень физико-механических характеристик резин с МЭЖКТМ и стеариновой и олеиновой кислотой практически одинаков, а однородность анализируемых резин выше по сравнению с контрольными резинами.

Таким образом, на основании полученных данных можно предварительно заключить, что олеохимикаты (на примере МЭЖКТМ) в резиновых смесях и вулканизатах могут выполнять функции диспергатора ингредиентов, вторичного активатора вулканизации резиновых смесей, технологической добавки и мягчителя.

Таблица 18 - Влияние содержания метилового эфира ЖКТМ на величину ацетонового экстракта и степень набухания ненаполненных резин на основе каучука СКИ-3

Режим вулканизации: температура 143°С, время 30 минут.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Содержание метилового эфира ЖКТМ, масс.ч. | | | | | | | | Контроль | |
| 0 | 0,16 | 2 | 5 | 10 | 15 | 30 | 60 | Стеариновая кислота | Олеиновая кислота |
| Величина ацетонового экстракта, %  Экспериментальная САээ  Расчетная САэр  Отношение САЭэ/САэр | 1,8 | 1,8 | 2,9  1,8  1,6 | 5,0  4,4  1,14 | 8,9  8,4  1,06 | 12,9  12,2  1,06 | 21,6  21,7  0,99 | 35,4  35,6  0,99 | 2,0 | 3,8 |
| Степень набухания в толуоле после удаления ацетонового экстракта | 3,7 | 3,8 | 3,9 | 4,0 | 4,4 | 4,8 | 5,5 | 9,8 | 3,7 | 3,5 |
| Степень набухания до удаления ацетонового экстракта | 3,6 | 3,6 | 3,7 | 3,8 | 3,9 | 4,0 | 4,1 | 5,9 | 3,7 | 3,4 |

Таким образом, исследуемые в работе олеохимикаты достаточно хорошо совмещаются с эластомерами, вступают во взаимодействие с каучуками и ингредиентами вулканизующей группы, диспергируя ингредиенты и активируя вулканизацию резиновых смесей.



В связи с дефицитом и высокой стоимостью жирных кислот в России работы по поиску новых диспергаторов ингредиентов и вторичных активаторов вулканизации является актуальным.

Представляло интерес оценить эффективность олеохимикатов различного химического строения в качестве вторичных активаторов вулканизации резиновых смесей. Для этого использовали олеохимикаты – сложные эфиры карбоновых кислот, взамен стеариновой (или олеиновой) кислоты в резиновых смесях на основе каучука СКИ-3. В качестве контрольных готовили резиновые смеси, содержащие стеариновую (или олеиновую) кислоту, в тех же количествах, а также резиновую смесь, не содержащую вторичного активатора (см. таблицу 2).

Из данных кинетики вулканизации анализируемых и контрольных резиновых смесей на реометре Монсанто (см. приложение к таблице 19), следует, что все анализируемые олеохимикаты и контрольные стеариновая и олеиновая кислоты обеспечивают одинаковый уровень минимального и максимального крутящего моментов. Но в присутствие олеохимикатов проявляется тенденция к снижению времени начала вулканизации и оптимального времени вулканизации резиновых смесей. Среди причин ускорения вулканизации резиновых смесей с олеохимикатами можно назвать их низкое кислотное число (жирные кислоты имеют высокое кислотное число), повышенную ненасыщенность (особенно в сравнении со стеариновой кислотой). Причем тенденция к ускорению вулканизации усиливается при переходе от пентола к димеризованным продуктам и олеохимикатам с нормальным строением спиртового радикала, а внутри последней группы – с уменьшением длины спиртового радикала. Основная причина ускорения вулканизации резиновых смесей с олеохимикатами – их высокая совместимость с каучуком, увеличивающаяся от пентола к эфирам с нормальным строением спиртового радикала.

С помощью золь-гель анализа исследуемых и контрольных вулканизатов (свулканизованных за одинаковое время) удалось установить, что эти резины имеют одинаковую долю активных цепей, отличаясь содержанием золь-фракции и общей степенью сшивания: у резин с олеохимикатами содержание золь-фракции выше, а степень сшивания, определенная по равновесному набуханию, ниже.

Уровень упруго-прочностных и деформационных характеристик анализируемых и контрольных вулканизатов, полученных в течение одинакового времени вулканизации, практически одинаков (табл. 21, 22).

Анализ структурных параметров вулканизационных сеток определенных методом Муни-Ривлина показал (табл. 23), что анализируемые резины, имея практически одинаковые значения эластической константы С1, характеризующей химические связи в резинах, отличаются меньшими значениями упругой постоянной С2, характеризующей уровень физического межмолекулярного взаимодействия, что, по-видимому, может быть связано с высокой совместимостью олеохимикатов с каучуком и, быть связано с лучшей диспергирующей способностью олеохимикатов на основе нормальных алифатических спиртов.

Следует отметить меньший разброс численных значений определяемых параметров у вулканизатов с олеохимикатами за исключением резин с пентолом, что, по-видимому, связано с низкой его совместимостью с каучуком.

Таким образом, олеохимикаты обеспечивают получение более однородных резин, а, следовательно, являются более эффективными диспергаторами, нежели стеариновая и олеиновая кислоты.

Таблица 19 - Влияние химической природы олеохимиката на кинетику вулканизации при испытании на реометре Монсанто ненаполненных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3

Температура испытания 143°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Тип олеохимиката | | | | | | Контроль | | |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | Пропиловые эфиры ЖКТМ | Бутиловые эфиры ЖКТМ | Изо-пропиловые эфиры ЖКТМ | Диэфиры дикарбоновых кислот | Пентол | Стеариновая кислота | Олеиновая кислота | Без олеохимиката |
| Минимальный крутящий момент, Н\*м | 9,0 | 9,5 | 9,7 | 9,1 | 9,5 | 9,5 | 5,0 | 5,4 | 9,8 |
| Максимальный крутящий момент, Н\*м | 22,7 | 23,6 | 23,5 | 24,4 | 24,0 | 24,0 | 24,2 | 25,0 | 24,0 |
| Время начала вулканизации, мин | 20,9 | 25,8 | 21,8 | 32,5 | 26,9 | 30,9 | 33,0 | 21,5 | 21,5 |
| Оптимальное время вулканизации, мин | 25,6 | 33,4 | 27,2 | 42,8 | 35,1 | 39,0 | 43,9 | 41,3 | 28,3 |
| Скорость вулканизации, %/мин | 21,3 | 13,1 | 18,5 | 9,7 | 12,2 | 12,3 | 7,2 | 5,0 | 14,7 |

Таблица 20 - Влияние химической природы олеохимиката на структурные параметры сетки ненаполненных вулканизатов на основе каучука СКИ‑3

Режим вулканизации: температура 143°С, время 40 минут

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Тип олеохимиката | | | | | | Контроль | | |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | Пропиловые эфиры ЖКТМ | Бутиловые эфиры ЖКТМ | Изо-пропиловые эфиры ЖКТМ | Диэфиры дикарбоновых кислот | Пентол | Стеариновая кислота | Олеиновая кислота | Без олеохимиката |
| Содержание ацетонового экстракта, % | 3,09 | 2,8 | 3,15 | 2,2 | 3,1 | 3,0 | 3,2 | 2,4 | 1,6 |
| Содержание золь-фракции | 0,012 | 0,011 | 0,011 | 0,018 | 0,015 | 0,017 | 0,008 | 0,012 | 0,017 |
| Степень сшивания | 8,34 | 8,74 | 8,4 | 6,53 | 7,24 | 7,47 | 9,06 | 8,29 | 5,94 |
| Доля активных цепей | 0,88 | 0,89 | 0,88 | 0,79 | 0,87 | 0,87 | 0,89 | 0,88 | 0,84 |
| Объемная доля полимера | 0,16 | 0,17 | 0,17 | 0,17 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,19 | 0,16 |
| Равновесная степень набухания | 5,48 | 5,25 | 5,03 | 5,26 | 5,12 | 4,90 | 4,70 | 4,78 | 5,32 |

Таблица 21 - Влияние химической природы олеохимиката на физико-механические показатели ненаполненных вулканизатов на основе каучука СКИ-3

Режим вулканизации: температура 143°С, время 40 минут

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Тип олеохимиката | | | | | | Контроль | | |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | Пропиловые эфиры ЖКТМ | Бутиловые эфиры ЖКТМ | Изо-пропиловые эфиры ЖКТМ | Диэфиры дикарбоновых кислот | Пентол | Стеариновая кислота | Олеиновая кислота | Без олеохимиката |
| Условное напряжение при удлинении 300%, МПа | 1,2 | 0,8 | 0,8 | - | 1,5 | 1,1 | 1,3 | 0,8 | - |
| Условное напряжение при удлинении 500%, МПа | 2,6 | 2,3 | 3,8 | - | 3,3 | 3,4 | 2,6 | 2,3 | - |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 23,6 | 24,6 | 33,9 | - | 21,6 | 30,7 | 22,6 | 24,3 | - |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 790 | 710 | 780 | - | 730 | 750 | 740 | 690 | - |
| Остаточное удлинение, % | 10 | 5 | 16 | - | 8 | 11 | 11 | 5 | - |
| Сопротивление раздиру, кН/м | 53 | 56 | 49 | - | 41 | 55 | - | 48 | - |
| Дисперсия по условной прочности при растяжении | 0,068 | 0,088 | 0,06 | - | 0,021 | 0,586 | 0,153 | 0,26 | - |
| Доверительный интервал | 0,36 | 0,41 | 0,34 | - | 0,2 | 1,06 | 0,54 | 0,71 | - |

Таблица 22 - Влияние химической природы олеохимиката на физико-механические показатели ненаполненных вулканизатов на основе каучука СКИ-3

Режим вулканизации: температура 143°С, время 50 минут

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Тип олеохимиката | | | | | | Контроль | | |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | Пропиловые эфиры ЖКТМ | Бутиловые эфиры ЖКТМ | Изо-пропиловые эфиры ЖКТМ | Диэфиры дикарбоновых кислот | Пентол | Стеариновая кислота | Олеиновая кислота | Без олеохимиката |
| Условное напряжение при удлинении 300%, МПа | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 1,6 | 1,1 | 1,0 | 1,3 | 1,1 | 0,6 |
| Условное напряжение при удлинении 500%, МПа | 2,0 | 2,2 | 2,7 | 4,0 | 2,5 | 2,6 | 3,7 | 3,4 | 1,8 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 27,6 | 21,5 | 23,5 | 27,3 | 24,5 | 23,9 | 24,3 | 25,9 | 20,7 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 830 | 790 | 770 | 720 | 760 | 780 | 740 | 710 | 810 |
| Остаточное удлинение, % | 5 | 4 | 8 | 10 | 5 | 6 | 16 | 9 | 7 |
| Сопротивление раздиру, кН/м | 43 | 44 | 49 | 52 | 43 | 46 | 47 | 49 | 57 |
| Дисперсия по условной прочности при растяжении | 0,062 | 0,11 | 0,081 | 0,11 | 0,019 | 0,047 | 0,04 | 0,06 | 0,128 |
| Доверительный интервал | 0,35 | 0,46 | 0,4 | 0,46 | 0,19 | 0,3 | 0,28 | 0,34 | 0,5 |

Таблица 23 - Структурные параметры вулканизационной сетки ненаполненных резин на основе каучука СКИ-3 содержащих различные эфиры ЖКТМ

Режим вулканизации: температура 143°С, время 40′

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Тип олеохимиката | | | | | | Контроль | | |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | Пропиловые эфиры ЖКТМ | Бутиловые эфиры ЖКТМ | Изо-пропиловые эфиры ЖКТМ | Диэфиры дикарбоновых кислот | Пентол | Стеариновая кислота | Олеиновая кислота | Без олеохимиката |
| “Эластическая” постоянная С1, МПа | 0,15 | 0,155 | 0,177 | 0,162 | 0,174 | 0,173 | 0,164 | 0,194 | 0,162 |
| “Упругая” постоянная С2, МПа | 0,094 | 0,116 | 0,067 | 0,083 | 0,104 | 0,100 | 0,120 | 0,120 | 0,104 |
| Число активных цепей nc\*10-25, м-3 | 7,420 | 7,670 | 8,760 | 8,010 | 8,610 | 8,560 | 8,110 | 9,590 | 8,010 |

Таблица 24 - Технологические характеристики ненаполненных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 содержащих различные эфиры ЖКТМ

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Тип олеохимиката | | | | | | Контроль | | |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | Пропиловые эфиры ЖКТМ | Бутиловые эфиры ЖКТМ | Изо-пропиловые эфиры ЖКТМ | Диэфиры дикарбоновых кислот | Пентол | Стеариновая кислота | Олеиновая кислота | Без олеохимиката |
| Липкость, МПа | 0,15 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,14 | 0,09 | 0,14 | 0,12 | 0,12 |
| Клейкость, МПа  1 день  2 день  3 день | 0,24  0,22  0,24 | 0,26  0,24  0,24 | 0,25  0,24  0,25 | 0,25  0,24  0,25 | 0,25  0,23  0,24 | 0,25  0,23  0,22 | 0,24  0,24  0,24 | 0,24  0,23  0,22 | 0,25  0,25  0,26 |

Также при испытаниях различных олеохимикатов в резиновых смесях на основе каучука СКИ-3, рецептура которых представлена в таблице 2, оценивали клейкость и липкость по Тель-Так (таблица 24). Было отмечено, что липкость резин с олеохимикатами, и, прежде всего, с пентолом понижена; наблюдается тенденция к повышению клейкости резиновых смесей с эфирами.

Можно предположить, что эффективность действия олеохимикатов как целевых добавок зависит от их химического строения, которое во многом определяет способность олеохимикатов к совмещению с полимером.

Исследуя влияние химического строения олеохимикатов на их совместимость с каучуками, проводили набухание каучука СКИ-3 и ненаполненных вулканизатов на его основе в сложных эфирах различного химического строения до равновесного состояния при температурах 20° и 70°С.

Набуханию в эфирах подвергали образцы вулканизатов в виде квадрата толщиной 1 мм и размером сторон 10×10 мм. Данные по набуханию образцов с размером сторон 20×20мм и 30×30 мм показали, что для образцов со сторонами 10×10 мм их размер уже не оказывает практического влияния на кинетику набухания (см. рис. 9).

Кривые кинетики набухания вулканизатов СКИ-3 в сложных эфирах, различающихся химическим составом, приведены на рис. 9 - 12. Анализируя представленные данные (рис. 9 - 12 и табл. 25, 26) можно отметить, что химический состав олеохимикатов оказывает заметное влияние на степень набухания резин на основе каучука СКИ-3. По величине равновесной степени набухания вулканизатов, обеспечиваемой олеохимикатом, эти продукты можно разделить три группы:

1.- сложные эфиры, образуемые жирной кислотой и нормальными алифатическими спиртами;

2.- сложные эфиры, образуемые в результате димеризации продуктов первой группы, отличающиеся более разветвленной структурой и большей молекулярной массой;

3.- сложные эфиры трехатомного спирта – глицерина, имеющие сильно разветвленную пространственную структуру и высокую молекулярную массу.

Олеохимикаты первой группы обеспечивают максимальную степень набухания вулканизатов на основе каучука СКИ-3. Влияние величины спиртового радикала на степень набухания резин при температуре 20°С проявляется, прежде всего, на начальных стадиях набухания (рис. 10). В этот период скорость набухания резин отличается в ряду: метиловый эфир>пропиловый эфир>бутиловый эфир>изо-пропиловый эфир>гептиловый эфир, т.е. скорость набухания резин снижается с увеличением молекулярной массы спиртового радикала. Такая зависимость степени набухания резин от молекулярной массы спиртового радикала нивелируется при больших временах набухания, если набухание проводят при температуре 20°С, но сохраняется, хотя в менее выраженной форме, в случае набухания при температуре 70°С (рис. 11, 12).

Меньшая, хотя и достаточно высокая равновесная степень набухания резин достигается в случае их набухания в димеризованных продуктах жирных кислот. Здесь интересно отметить, что даже продукты второй группы обеспечивают практически равнозначную степень набухания с олеиновой кислотой. Оценить степень набухания в стеариновой кислоте не удалось вследствие застывания стеариновой кислоты сразу после выемки образцов из термостата.

Продукт, образованный при взаимодействии трехатомных спиртов с жирными кислотами (пентол), обеспечивает низкую степень набухания резин на основе каучука СКИ-3 при всех исследованных температурах.

Используя данные по набуханию ненаполненных вулканизатов каучука СКИ-3 в исследуемых олеохимикатах, провели количественную оценку совместимости этих олеохимикатов с каучуком СКИ-3. Для этого из данных по набуханию резин в толуоле и олеохимикатах были рассчитаны: значения константы Хаггинса μ (константа характеризует межмолекулярное взаимодействие в системах полимер-растворитель), параметра растворимости δ олеохимикатов, а также параметра совместимости β с каучуком /40,41/. Результаты расчета представлены в таблице 27, из данных которой следует, что олеохимикаты первых двух групп, и особенно олеохимикаты первой группы, достаточно хорошо совместимы с каучуком СКИ-3, и, следовательно, в полимере размещаются между макромолекулами, а не между пачками макромолекул. Пентаэритритовый эфир совмещается с каучуком лишь частично и, по-видимому, предпочтительно распределяется в областях между пачками макромолекул.

Рассматривая результаты эксперимента по набуханию ненаполненных вулканизатов СКИ-3 в олеохимикатах, представляет интерес особо остановиться на следующих фактах. При продолжении набухания образцов резин в олеохимикатах после достижения равновесной степени набухания, т.е. в условиях длительного набухания, наблюдается дальнейший рост степени набухания, что можно связать с окислением полимера в процессе набухания. При окислении полимера меняется его параметр растворимости, полимер становится более совместимым с олеохимикатом, в результате чего степень его набухания растет. Здесь следует отметить, что независимо от длительности набухания полимер, будучи погруженным в олеохимикат, внешне сохраняет свою первоначальную форму. Однако если образец резины после достижения достаточно высокой степени набухания (~150%) вынуть из олеохимиката, то через некоторое время, зависящее от достигнутой степени набухания, образец начинает терять свою форму и постепенно превращается в пасту, которая легко течет. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого явления следует считать деструкцию полимера в результате сопряженного окисления каучука и олеохимиката /42/.

Доказывая участие олеохимиката в окислении каучука, в каучук СКИ-3 вводили на вальцах метиловый эфир ЖКТМ и, окисляли эту смесь на установке, которая работает по принципу контроля количества поглощенного при окислении кислорода, снимая кинетическую кривую в изотермических условиях. Для сравнения и контроля окислению подвергали каучук, вальцованный в течение времени, равного времени введения олеохимиката в каучук, и необработанный (исходный) каучук СКИ-3 (таблица 28). Из полученных данных видно, что при окислении трех сравниваемых образцов индукционный период окисления каучука с олеохимикатом минимален, а скорость окисления и предельное количество поглощенного кислорода максимальны.

В пользу вывода о сопряженном окислении каучука и олеохимиката можно отнести факт отсутствия деструктивного разложения вулканизата после его набухания в нефтяном масле (дистиллятном экстракте) до той же степени набухания (~150-200%). Несмотря на практическую равнозначность характеристик совместимости систем “каучук СКИ-3-дистиллятный экстракт” и “каучук СКИ-3-олеохимикат” (константа взаимодействия μ равна 0,546, параметр растворимости экстракта δ равен 17,99 (МДж/м3)0,5, параметр совместимости β равен 0,325).

Деструктивное разложение вулканизата после набухания в олеохимикатах не связан с вымыванием ингредиентов из резины в процессе ее набухания в избытке олеохимиката, т.к. деструкция вулканизата имеет место и в том случае, если вулканизат подвергать набуханию в олеохимикате, количество которого строго дозированно - соотношения вулканизата и олеохимиката 100:150. В этом случае весь олеохимикат в процессе набухания проникает в вулканизат – вымывания ингредиентов, не происходит.

Одно наблюдение (по крайней мере, частично) может говорить в пользу сопряженного окисления полимера и олеохимиката. Если набухший в олеохимикате до 150% образец резины затем поместить в толуол, происходит экстракция олеохимиката толуолом из образца; проэкстрагированный образец не деструктирует в процессе хранения.

И еще один факт, наблюдаемый при набухании резин в олеохимикатах, заслуживает внимания. Только в процессе набухания ненаполненных резин в диэфирах дикарбоновых кислот образцы постепенно становятся прозрачными, что можно связать с химическим взаимодействием димеризованных эфиров в процессе набухания с ингредиентами резиновых смесей, и, в первую очередь, с оксидом цинка с образованием новых соединений.

Таблица 25 - Влияние химической природы сложных эфиров ЖКТМ на степень набухания ненаполненных резин на основе каучука СКИ-3 при температуре 20°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Продолжительность набухания, час | Тип олеохимиката | | | | | | | |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | Пропиловые эфиры ЖКТМ | Бутиловые эфиры ЖКТМ | Изо-пропиловые эфиры ЖКТМ | Гептиловые эфиры ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол | Толуол (контроль) |
| Степень набухания, % | 0,17 | 22 | 26 | 18 | 14 | 13 | 14 | 2 | 149 |
| 0,33 | 32 | 28 | 31 | 20 | 18 | 17 | 2 | 160 |
| 0,66 | 34 | 34 | 34 | 23 | 25 | 24 | 3 | 181 |
| 1,0 | 63 | 51 | 35 | 26 | 33 | 25 | 4 | 299 |
| 1,5 | 72 | 66 | 57 | 48 | 44 | 26 | 5 | 302 |
| 3,0 | 118 | 89 | 75 | 56 | 60 | 31 | 6 | 304 |
| 6,0 | 146 | 117 | 124 | 78 | 94 | 77 | 7 | 309 |
| 18,0 | 159 | 181 | 162 | 173 | 139 | 102 | 14 | 309 |
| 24,0 | 162 | 182 | 168 | 173 | 151 | 129 | 14 | 309 |
| 50,0 | 169 | 183 | 171 | 173 | 166 | 135 | 16 | 315 |
| 72,0 | 170 | 183 | 176 | 174 | 171 | 139 | 16 | 324 |

Таблица 26 - Влияние химической природы сложных эфиров ЖКТМ на степень набухания ненаполненных резин на основе каучука СКИ-3 при температуре 70°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Продолжительность набухания, час | Тип олеохимиката | | | | | | | | |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | Пропиловые эфиры ЖКТМ | Бутиловые эфиры ЖКТМ | Изо-пропиловые эфиры ЖКТМ | Гептиловые эфиры ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол | Стеариновая кислота | Олеиновая кислота |
| Степень набухания, % | 0,17 | 51 | 25 | 33 | 25 | 40 | 18 | 2 | 27 | 12 |
| 0,5 | 75 | 62 | 69 | 43 | 60 | 29 | 4 | 47 | 24 |
| 1,0 | 118 | 75 | 81 | 81 | 86 | 59 | 6 | 53 | 38 |
| 3,0 | 157 | 154 | 185 | 165 | 129 | 122 | 21 | 143 | 76 |
| 6,0 | 179 | 185 | 195 | 166 | 138 | 140 | 23 | 148 | 115 |
| 12,0 | 204 | 207 | 202 | 168 | 150 | 147 | 25 | 237 | 134 |
| 24,0 | 240 | 249 | 241 | 174 | 152 | 148 | 30 | 335 | 155 |
| 36,0 | 268 | 264 | 279 | 211 | 163 | 150 | 41 | 337 | 156 |
| 72,0 | 332 | 407 | 286 | 233 | 169 | 152 | 43 | 340 | 210 |
| Степень набухания через 88 часов после достижения равновесной степени набухания, % | 160,0 | 589 |  | 764 | 423 | 171 | 238 | 46 |  | 374 |

Продолжительность набухания, ч

1 – образец с размерами 1×1 см;

2 – образец с размерами 2×2 см;

3 – образец с размерами 3×3 см.

Рисунок 9.- Влияние размера образца вулканизата на кинетику набухания в метиловых эфирах ЖКТМ

Продолжительность набухания, мин

1 – метиловый эфир; 2 – пропиловый эфир;

3 – бутиловый эфир; 4 – изо-пропиловый эфир;

5 – диэфир фимерной кислоты; 6 – пентаэритритовый эфир.

Рисунок 10.- Кинетика набухания ненаполненных резин на основе каучука СКИ-3 в сложных эфирах ЖКТМ

Продолжительность набухания, ч

1 – толуол (контроль); 2 – метиловый эфир;

3 – пропиловый эфир; 4 – бутиловый эфир;

5 – изо-пропиловый эфир; 6 – диэфир димерной кислоты;

7 – пентаэритритовый эфир.

Рисунок 11.- Кинетика набухания ненаполненных резин на основе каучука СКИ-3 в сложных эфирах ЖКТМ при температуре 20°С

Продолжительность набухания, ч

1 – стеариновая кислота (контроль); 2 – олеиновая кислота (контроль);

3 – метиловый эфир; 4 – пропиловый эфир;

5 – бутиловый эфир; 6 – изо-пропиловый эфир;

7 – диэфир димерной кислоты; 8 – пентаэритритовый эфир.

Рисунок 12.- Кинетика набухания ненаполненных резин на основе каучука СКИ-3 в сложных эфирах ЖКТМ при температуре 70°С

Таблица 27 - Характеристики совместимости олеохимикатов различного химического строения (δСКИ-3=16,83 (МДж/м3)0,5; mc=48,697)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Тип олеохимиката | | | | | |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | Пропиловые эфиры ЖКТМ | Бутиловые эфиры ЖКТМ | Изо-пропиловые эфиры ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Молярный объем олеохимиката Vp | 336,9 | 361,1 | 376,7 | 357,1 | 622,2 | 976,8 |
| Равновесная степень набухания Q∞ | 1,97 | 2,06 | 1,99 | 1,95 | 1,5 | 0,17 |
| Константа Хаггинса μ | 0,556 | 0,544 | 0,553 | 0,559 | 0,624 | 1,463 |
| Параметр растворимости δ, (ккал/см3)0,5 ((МДж/м3)0,5) | 8,95  (18,26) | 8,91  (18,18) | 8,91  (18,17) | 8,93  (18,22) | 8,82  (17,99) | 9,09  (18,55) |
| Параметр совместимости β | 0,489 | 0,437 | 0,432 | 0,466 | 0,328 | 0,709 |

Таблица 28 – Влияние метилового эфира ЖКТМ на кинетику окисления каучука СКИ-3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Образцы | | |
| СКИ-3 содержащий МЭЖКТМ в соотношении 100:40 | СКИ-3 (исходный) | СКИ-3 (вальцованный 15 минут) |
| Индукционный период, мин | 35 | 27 | 18 |
| Скорость окисления, см3/мин | 0,075 | 0,043 | 0,072 |
| Предельное количество поглощенного кислорода, см3/г | 6,7 | 3,1 | 4,9 |

Из литературы известно /13/, что жирные кислоты, как вторичные активаторы, в процессе вулканизации начинают взаимодействие с ингредиентами вулканизующей группы, и, впервую очередь, соксидом цинка, адсорбируясь на его поверхности. В результате чего вулканизация ускоряется как вследствие концентрационного эффекта, так и каталитического влияния поверхности.

Представляло интерес изучить характер адсорбции эфиров жирных кислот, как вторичных активаторов, на оксиде цинка.

Адсорбцию эфира на оксиде цинка осуществляли из его разбавленных растворов, измеряя концентрацию растворов эфира до и после адсорбции по изменению оптической плотности аналитических полос в ультрафиолетовой области спектра.

В работе в качестве анализируемого вещества был взят метиловый эфир льняного масла отличающийся высоким содержанием ненаполненных структур, дающих пик в области 233 нм. УФ-спектр этого соединения в виде раствора в н-гептане и i-пропиловом спирте, снятый на приборе Spekord M40 в области 200-400 нм, представлен на рисунке 13.

В дальнейшем работу выполняли на приборе СФ-16. Для построения градуировочного графика готовили растворы метилового эфира льняного масла в н-гептане с концентрацией 0,25; 0,5; 1; 2; 4 %. Плученные растворы заливали в кварцевую кювету с вкладышем толщиной 3,996 мм и стаканом 4,050 мм и помещали в спектрофотометр СФ-16, где определяли оптическую плотность D полученных растворов по отношению к чистому н-гептану в диапазоне длин волн λ 220-400 нм через 5 нм. По полученным данным строили графики зависимости D от λ для растворов различной концентрации, затем градуировочный график зависимости D полос 233 нм и 270 нм от концентрации раствора С (рис. 14).

По градуировочному графику, зная оптическую плотность анализируемой полосы, находят концентрацию вещества “C” в г/л.

Для определения величины адсорбции метилового эфира льняного масла на оксиде цинка в мерной колбе навеска оксида цинка (0,15 г) встряхивается совместно с растворами олеохимиката известной концентрации в качалке в течение одного часа, после чего смесь сутки отстаивается. После осаждения отбирается раствор, концентрация которого определяется на приборе СФ-16, исходя из его оптической плотности, по градуировочному графику или по уравнению Ламберта-Бера

D=α\*Cн\*L

Где, D – оптическая плотность полосы 233 нм,

α - коэффициент поглощения,

Сн – концентрация, г/л,

L – толщина слоя, см.

Коэффициент α находят по величине оптической плотности раствора известной концентрации

α=D/(C\*L)



Зная величину α и оптическую плотность раствора неизвестной концентрации, можно найти значение этой концентрации

Ск=D/(α\*L)

Значение адсорбции Г метилового эфира льняного масла на оксиде цинка можно определить по уравнению

Г=(Cн-Ск)\*V/ N



Где, Сн и Ск – соответствено концентрация исходного раствора и раствора после адсорбции, г/л;

V – объем раствора, л;

N – навеска оксида цинка, г.

Результаты расчета адсорбции олеохимиката на оксиде цинка приведены в таблицах 30, 31 и на рисунке 15. Из данных рисунка 15 видно, что для растворов малой концентрации имеет место адсорбция олеохимиката, достигающая при концентрации растворов 2,5-5,0 г/л предельного теоретического значения, приблизительно равного 0,023 г/г. Предельная величина адсорбции А∞ олеохимиката на оксиде цинка может быть подсчитана с некоторыми допущениями по уравнению

А∞ = S/ (A0\*N),

Где, S – удельная поверхность оксида цинка, равная в зависимости от марки оксида цинка 6-10 м2/г (в работе применена S = 10 м2/г, чтобы определить максимальное значение адсорбции),

А0 – посадочная площадка олеохимиката, для стеариновой кислоты равная 0,2\*10-18 – 0,3\*10-18 м2/моль (в работе применена 0,2\*10-18),

N – число Авогадро N=6,023\*1023.

Однако с ростом концентрации увеличивается отрицательная адсорбция, что, вероятно, связано с химическим взаимодействием олеохимиката с оксидом цинка уже при комнатной температуре. По этой причине увеличение оптическойплотности полосы 233 нм может быть связано с переходом ионов цинка, образующихся в результате реакции олеохимиката с оксидом цинка, в раствор. Такой вывод подтверждается фактом, что при увеличении продолжительности контакта олеохимикат-оксид цинка при всех концентрациях адсорбция отрицательна (табл. 31, 32, рис. 15).

Следует отметить, что отмеченный характер адсорбции присущ лишь для комбинации олеохимикат-оксид цинка. Адсорбция олеохимиката положительна в случае использования в качестве подложки мела и технического углерода П 234 (рис. 16). Из рисунка видно, что концентрация исходного раствора олеохимиката заметно снижается после адсорбции на меле и предельно низка в результате адсорбции на техническом углероде, имеющем высокую удельную поверхность.

Концентрация, г/л

Рисунок 14.- Градуировочный график для определения концентрации растворов метилового эфира льняного масла

Таблица 29 – Определение оптической плотности растворов метилового эфира в н-гептане в зависимости от плотности при заданных длинах волн (первый опыт)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Тип раствора | Конце-нтра-ция раство-ра, г/л | Оптическая плотность растворов при длине волны, нм | | | | | | | | | | | |
| 230 | 233 | 235 | 240 | 245 | 250 | 255 | 260 | 265 | 270 | 275 | 280 |
| Раствор метилового эфира в н-гептане | 2,5 | 0,22 | 0,24 | 0,25 | 0,18 | 0,17 | 0,13 | 0,1 | 0,04 | 0,1 | 0,08 | 0,7 | 0,08 |
| 5,0 | 0,46 | 0,45 | 0,44 | 0,40 | 0,34 | 0,23 | 0,17 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,15 | 0,14 |
| 10 | 0,79 | 0,8 | 0,8 | 0,65 | 0,59 | 0,43 | 0,3 | 0,25 | 0,26 | 0,3 | 0,28 | 0,27 |
| 20 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,35 | 1,1 | 0,76 | 0,53 | 0,46 | 0,46 | 0,5 | 0,48 | 0,46 |
| 40 | - | - | - | 1,8 | 1,7 | 1,25 | 0,98 | 0,87 | 0,89 | 0,94 | 0,91 | 0,85 |
| Раствор метилового эфира в н-гептане с 0,15 гр ZnO | 2,5 | 0,2 | 0,21 | 0,2 | 0,18 | 0,15 | 0,1 | 0,07 | 0,06 | 0,6 | 0,07 | 0,06 | 0,05 |
| 5,0 | 0,41 | 0,42 | 0,41 | 0,38 | 0,31 | 0,21 | 0,15 | 0,13 | 0,14 | 0,15 | 0,14 | 0,13 |
| 10 | 0,85 | 0,87 | 0,85 | 0,77 | 0,65 | 0,44 | 0,31 | 0,27 | 0,28 | 0,3 | 0,27 | 0,27 |
| 20 | 1,7 | 1,75 | 1,7 | 1,6 | 1,34 | 0,98 | 0,7 | 0,63 | 0,67 | 0,73 | 0,71 | 0,71 |
| 40 | - | - | - | - | - | 1,8 | 1,3 | 1,15 | 1,23 | 1,33 | 1,25 | 1,23 |
| Раствор метилового эфира в н-гептане с 0,25 гр ZnO | 2,5 | 0,18 | 0,19 | 0,18 |  |  |  |  |  | 0,07 | 0,08 | 0 |  |
| 5,0 | 0,45 | 0,46 | 0,46 |  |  |  |  |  | 0,18 | 0,2 | 0,19 |  |
| 10 | 0,89 | 0,9 | 0,86 |  |  |  |  |  | 0,32 | 0,33 | 0,32 |  |
| 20 | 1,6 | 1,63 | 1,61 |  |  |  |  |  | 0,56 | 0,6 | 0,57 |  |
| 40 | - | - | - |  |  |  |  |  | - | 1,7 | 1,23 |  |
| Раствор Мэ в н-гептане | 10 | 1,05 | 1,1 | 1,1 | 1,0 | 0,84 | 0,6 | 0,41 | 0,33 | 0,33 | 0,35 | 0,33 | 0,3 |
| Раствор Мэ в н-гептане с 0,15 г ТУ | 10 | 0,8 | 0,82 | 0,82 | 0,76 |  |  |  |  | 0,26 | 0,27 | 0,28 |  |
| Раствор Мэ в н-гептане с 0,15 г мела | 10 | 0,94 | 0,96 | 0,98 | 0,91 |  |  |  |  | 0,27 | 0,28 | 0,27 |  |

Таблица 30 – Определение оптической плотности растворов метилового эфира в н-гептане в зависимости от плотности при заданных длинах волн (второй опыт)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Тип раствора | Конце-нтра-ция раство-ра, г/л | Оптическая плотность растворов при длине волны, нм | | | | | | | | | | | |
| 230 | 233 | 235 | 240 | 245 | 250 | 255 | 260 | 265 | 270 | 275 | 280 | |
| Раствор метилового эфира в н-гептане | 1,25 | 0,14 | 0,15 | 0,15 | 0,13 | 0,12 | 0,09 | 0,07 | 0,06 | 0,04 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | |
| 2,5 | 0,25 | 0,26 | 0,25 | 0,23 | 0,19 | 0,15 | 0,11 | 0,09 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,09 | |
| 5,0 | 0,44 | 0,45 | 0,45 | 0,41 | 0,33 | 0,22 | 0,15 | 0,13 | 0,13 | 0,14 | 0,13 | 0,12 | |
| 10 | 0,82 | 0,85 | 0,84 | 0,76 | 0,62 | 0,44 | 0,28 | 0,25 | 0,25 | 0,26 | 0,25 | 0,23 | |
| 20 | 1,6 | 1,65 | 1,6 | 1,46 | 1,2 | 0,8 | 0,5 | 0,43 | 0,44 | 0,47 | 0,44 | 0,41 | |
| 30 | - | - | - | - | 1,75 | 1,2 | 0,77 | 0,65 | 0,66 | 0,69 | 0,64 | 0,59 | |
| Раствор метилового эфира в н-гептане с 0,15 гр ZnO | 1,25 | 0,14 | 0,15 | 0,15 |  |  |  |  |  | 0,07 | 0,07 | 0,07 |  | |
| 2,5 | 0,24 | 0,25 | 0,25 |  |  |  |  |  | 0,1 | 0,1 | 0,1 |  | |
| 5,0 | 0,43 | 0,44 | 0,43 |  |  |  |  |  | 0,15 | 0,16 | 0,15 |  | |
| 10 | 0,89 | 0,9 | 0,89 |  |  |  |  |  | 0,29 | 0,29 | 0,28 |  | |
| 20 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |  |  |  |  |  | 0,57 | 0,59 | 0,58 |  | |
| 30 | - | - | - |  |  |  |  |  | 0,71 | 0,72 | 0,71 |  | |
| Раствор метилового эфира в н-гептане с 0,15 гр ZnO (три дня) | 1,25 | 0,15 | 0,14 | 0,14 |  |  |  |  |  | 0,06 | 0,06 | 0,06 |  | |
| 5,0 | 0,56 | 0,55 | 0,53 |  |  |  |  |  | 0,18 | 0,18 | 0,18 |  | |
| 20 | - | - | - |  |  |  |  |  | 0,55 | 0,56 | 0,56 |  | |

Таблица 31 – Определение адсорбирующей способности оксида цинка в растворе метиловый эфир льняного масла – н-гептан

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Растворы метилового эфира льняного масла  в н-гептане с концентрацией, г/л | | | | | | | |
| 2,5 | 5,0 | 10 | 20 | 2,5 | 5 | 10 | 20 |
| Содержание ZnO | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| Коэффициент поглощения | 1,94 | 1,8 | 1,59 | 1,49 | 1,94 | 1,8 | 1,59 | 1,49 |
| Концентрация раствора, г/л | 2,14 | 4,67 | 10,87 | 22,70 | 1,92 | 5,14 | 11,25 | 21,73 |
| Разность концентраций, г/л | 0,36 | 0,33 | -0,87 | -2,7 | 0,58 | -0,14 | -1,25 | -1,73 |
| Адсорбция, г/г | 0,024 | 0,022 | -0,058 | -0,18 | 0,023 | -0,005 | -0,05 | -0,07 |

Таблица 32 – Определение адсорбирующей способности оксида цинка в растворе метиловый эфир льняного масла – н-гептан

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Растворы метилового эфира льняного масла  в н-гептане с концентрацией, г/л | | | | | | |
| 1,25 | 2,5 | 5,0 | 10 | 20 | 1,25 | 5,0 |
| Содержание ZnO | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15  (три дня) | 0,15  (три дня) |
| Коэффициент поглощения | 2,38 | 2,06 | 1,79 | 1,69 | 1,64 | 2,38 | 1,79 |
| Концентрация раствора, г/л | 1,25 | 2,04 | 4,89 | 10,6 | 21,8 | 1,17 | 6,11 |
| Разность концентраций, г/л | 0 | 0,1 | 0,11 | -0,6 | -1,8 | 0,08 | 1,11 |
| Адсорбция, г/г | 0 | 0,006 | 0,007 | -0,04 | -0,12 | 0,005 | -0,074 |

Рисунок 15.- Зависимость адсорбции метилового эфира льняного масла оксидом цинка от концентрации раствора

Рисунок 16.-

Представляло интерес оценить способность олеохимикатов снижать липкость резиновых смесей к технологическому оборудованию. Олеохимикаты испытывали в резиновой смеси на основе комбинации каучуков СКМС-30АРКМ-15 и СКМС-10К (табл. 3). Содержание олеохимиката в резиновой смеси составляло 3 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. Эта смесь, включающая мягкий термопластикат каучука СКМС-10К склонна к залипанию на технологическом оборудовании. При изготовлении этой резиновой смеси на вальцах отметили, что сильнее всего залипает смесь, содержащая стеарин. Почти также липнет резиновая смесь, не содержащая олеохимикатов. Мало залипает резиновая смесь с олеиновой кислотой. Подобно олеиновой кислоте ведут себя ЖКТМ, пентол и метиловый эфир олеиновой кислоты на базе ЖКТМ. Меньше всех залипает резиновая смесь, содержащая диэфиры димерных кислот.

Оценивая липкость анализируемых резиновых смесей при их разогреве на вальцах после нескольких дней ее вылежки, отметили, что распределение олеохимикатов по их способности влият на липкость резиновых смесей изменилось. При разогреве на вальцах меньше всего липла смесь с олеиновой кислотой, больше липла смесь со стеариновой кислотой, сильно липла смесь, не содержащая олеохимикатов. Хорошо снижали липкость резиновых смесей ЖКТМ, эфиры снижали липкость на уровне стеариновой кислоты: пожалуй, лишь пентол снижал липкость чуть эффективнее стеариновой кислоты.

Оценивая влияние изучаемых олеохимикатов на кинетику вулканизации резиновых смесей на основе комбинации каучуков СКМС-30АРКМ15 и СКМС-10К, можно отметить снижение максимального и минимального крутящих моментов для резиновых смесей с эфирами, некоторое сокращение оптимального времени вулканизации.

У вулканизатов с эфирами отмечается некоторое увеличение условных напряжений при заданном удлинении и условной прочности при растяжении при малых временах вулканизации, видимо, за счет большей скорости вулканизации (табл. 33). У резин с эфирами полученных при временах вулканизации больше оптимального, картина меняется на противоположную: проявляется тенденция к снижению условных напряжений при заданном удлинении резин с эфирами при схожести всех остальных показателей резин (табл. 34 - 37).

Таблица 33 - Влияние олеохимикатов на кинетику вулканизации при испытании на реометре Монсанто наполненых резин на основе каучуков СКМС-30АРКМ15 и СКМС-10К

Температура испытания 143°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Контроль | | | | | Тип олеохимиката | | | |
| Без олеохимиката | Олеиновая кислота | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | | Метиловые эфиры олеиновой кислоты ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Максимальный крутящий момент, Н\*м | 45,0 | 40,4 | 42,0 | 41,5 | 37,4 | | 37,5 | 38,0 | 36,9 |
| Минимальный крутящий момент, Н\*м | 7,2 | 6,4 | 6,4 | 6,9 | 5,5 | | 5,1 | 5,5 | 5,1 |
| Время начала вулканизации, мин | 9,9 | 10,6 | 11,4 | 10,2 | 10,1 | | 9,6 | 9,6 | 9,4 |
| Оптимальное время вулканизации, мин | 20,1 | 22,0 | 21,5 | 20,7 | 19,9 | | 19,2 | 19,3 | 18,8 |
| Скорость вулканизации, %/мин | 9,8 | 8,8 | 9,9 | 9,5 | 10,2 | | 10,4 | 10,3 | 10,6 |

Таблица 34 - Влияние олеохимикатов на физико-механические характеристики наполненых резин на основе каучуков СКМС-30АРКМ15 и СКМС-10К

Режим вулканизации: температура 143°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Контроль | | | | | Тип олеохимиката | | | |
| Без олеохимиката | Олеиновая кислота | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | | Метиловые эфиры олеиновой кислоты ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Время вулканизации, мин | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | | 10 | 10 | 10 |
| Условное напряжение при удлинении 200%, МПа | 5,8 | 3,1 | 1,8 | 4,4 | 5,1 | | 4,8 | 5,6 | 5,1 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 13,0 | 8,7 | 4,1 | 12,2 | 12,2 | | 11,9 | 13,0 | 12,9 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 470 | 550 | 440 | 530 | 490 | | 490 | 490 | 520 |
| Время вулканизации, мин | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | | 15 | 15 | 15 |
| Условное напряжение при удлинении 200%, МПа | 8,7 | 6,9 | 7,6 | 7,7 | 7,7 | | 8,0 | 7,9 | 7,8 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 13,4 | 12,6 | 13,2 | 13,0 | 12,0 | | 12,7 | 12,7 | 12,9 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 330 | 370 | 370 | 350 | 325 | | 320 | 340 | 330 |

Таблица 35 - Влияние олеохимикатов на физико-механические характеристики наполненых резин на основе каучуков СКМС-30АРКМ15 и СКМС-10К

Режим вулканизации: температура 143°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Контроль | | | | | Тип олеохимиката | | | |
| Без олеохимиката | Олеиновая кислота | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | | Метиловые эфиры олеиновой кислоты ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Время вулканизации, мин | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | | 20 | 20 | 20 |
| Условное напряжение при удлинении 200%, МПа | 9,2 | 8,.2 | 8,8 | 8,3 | 7,8 | | 8,3 | 8,4 | 7,9 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 13,0 | 12,7 | 12,3 | 13,1 | 11,9 | | 12,8 | 12,6 | 13,2 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 300 | 320 | 290 | 320 | 310 | | 310 | 330 | 340 |
| Время вулканизации, мин | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | | 30 | 30 | 30 |
| Условное напряжение при удлинении 200%, МПа | 9,7 | 8,7 | 9,5 | 9,0 | 8,2 | | 8,5 | 8,4 | 8,3 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 12,5 | 13,5 | 12,9 | 12,6 | 12,0 | | 12,1 | 12,9 | 12,6 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 270 | 320 | 290 | 300 | 300 | | 290 | 320 | 310 |

Таблица 36 - Влияние олеохимикатов на технологические свойства наполненых резин на основе каучуков СКМС-30АРКМ15 и СКМС-10К

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Контроль | | | | | Тип олеохимиката | | | |
| Без олеохимиката | Олеиновая кислота | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | | Метиловые эфиры олеиновой кислоты ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Пластичность при 100°С  Время прогрева, мин 0  20  40  60 | 0,38  0,34  0,32  0,31 | 0,43  0,38  0,36  0,36 | 0,41  0,39  0,34  0,34 | 0,38  0,36  0,33  0,30 | 0,40  0,35  0,34  0,34 | | 0,41  0,37  0,36  0,34 | 0,40  0,36  0,34  0,34 | 0,42  0,38  0,37  0,35 |
| Твердость, у.е. при температуре, °С:  15  40  60  80  100 | 72  71  69  70  70 | 70  69  69  68  69 | 72  70  70  69  68 | 72  69  68  69  70 | 69  68  68  69  68 | | 70  69  68  69  69 | 70  69  68  69  69 | 69  68  67  68  68 |
| Эластичность по отскоку, % при температуре, °С  15  40  60  80  100 | 34  49  52  54  58 | 32  47  52  54  56 | 32  47  52  54  60 | 32  47  51  51  55 | 35  49  52  52  56 | | 35  48  51  53  58 | 33  50  51  51  57 | 33  49  52  52  57 |
| Усталостная выносливость, тыс. циклов | 5200 | 5500 | 2900 | 4500 | 4300 | | 8800 | 8000 | 8000 |

Таблица 37 - Влияние олеохимикатов на относительный гистерезис наполненых резин на основе каучуков СКМС-30АРКМ15 и СКМС-10К

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Контроль | | | | | Тип олеохимиката | | | |
| Без олеохимиката | Олеиновая кислота | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | | Метиловые эфиры олеиновой кислоты ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Отношение рассеянной энергии Г, % I цикл  V цикл | 60  25 | 60  27 | 66  26 | 62  28 | 61  32 | | 61  25 | 58  30 | 64  24 |
| Полезная упругость, % I цикл  V цикл | 40  75 | 40  73 | 34  74 | 38  72 | 39  68 | | 39  75 | 42  70 | 36  76 |
| Коэффициент сопротивления повторности нагружения, ГI-ГV/ГI | 0,58 | 0,55 | 0,61 | 0,55 | 0,48 | | 0,59 | 0,48 | 0,63 |
| Отношение ГI/ГV | 2,40 | 2,22 | 2,48 | 2,23 | 1,93 | | 2,48 | 1,95 | 2,66 |

С целью подтверждения сделанных выводов и набора экспериментальных данных о влиянии олеохимикатов различного химического состава на технологические свойства резиновых смесей и физико-механические характеристики вулканизатов проводили испытания олеохимикатов различных групп. Группы: жирных кислот таллового масла (ЖКТМ), метиловых эфиров ЖКТМ, диэфиров дикарбоновых кислот, метилового эфира олеиновой кислоты ЖКТМ и пентола в рецептурах резин различного назначения.

В стандартных ненаполненых резиновых смесях на основе каучука СКИ-3 (ГОСТ 14925-79) – таблица 4, проводили испытания вышеперечисленных олеохимикатов. Жирные кислоты таллового масла, представляющие собой смесь различных жирных кислот, ведут себя подобно стеариновой кислоте, взятой в качестве контрольной (таблица 38, 39, 40, 41), в то время как эфиры жирных кислот повышают стойкость резиновых смесей к подвулканизации (таблица 38), ускоряют вулканизацию резиновых смесей (таблица 39), но максимальный крутящий момент с эфирами ниже. С этим фактом, по-видимому, связано некоторое увеличение относительного удлинения резин с эфирами жирных кислот (таблица 40, 41). Однако, в целом, данные таблиц 40 и 41 не могут считаться достоверными, т.к. условная прочность резин в этом случае низка.

Таблица 38 – Влияние олеохимикатов на вязкость по Муни и способность к преждевременной вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКИ-3

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Контроль | | | Тип олеохимиката | | |
| Без олеохимиката | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | Диэфиры дикарбоновых кислот | Пентол |
| Вязкость по Муни при 100°С, у.е. | 48 | 40 | 35 | 42 | 41 | 37 |
| Время начала подвулканизации при температуре 120°С t5, мин | 9,9 | 1,8 | 4,2 | 8,1 | 10,8 | 9,9 |
| Время повышения вязкости на 35 ед. t35, мин | 18,9 | 10,8 | 14,1 | 31,8 | 35,1 | 24,4 |
| Время подвулканизации, мин | 9 | 9 | 9,9 | 23,7 | 24,3 | 14,5 |

Таблица 39 - Влияние олеохимикатов на кинетику вулканизации при испытании на реометре Монсанто ненаполненых резин на основе каучука СКИ-3

Температура испытания 133°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Контроль | | | | Тип олеохимиката | | |
| Без олеохимиката | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Максимальный крутящий момент, Н\*м | 13,0 | 16,8 | 16,0 | 12,0 | | 11,8 | 11,6 |
| Минимальный крутящий момент, Н\*м | 8,0 | 7,4 | 6,0 | 7,2 | | 6,8 | 6,6 |
| Время начала вулканизации, мин | 3,4 | 1,6 | 2,0 | 3,6 | | 2,8 | 3,0 |
| Оптимальное время вулканизации, мин | 14,0 | 29,0 | 28,0 | 11,1 | | 11,5 | 8,0 |
| Скорость вулканизации, %/мин | 9,4 | 3,7 | 3,8 | 13,3 | | 11,5 | 20,0 |

Таблица 40 – Влияние олеохимикатов на физико-механические характеристики ненаполненых резин на основе каучука СКИ-3

Режим вулканизации: температура 133°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Время вулканизации | Контроль | | | Тип олеохимиката | | |
| Без олеохимиката | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 3 | 12,4 | 13,1 | 13,7 | 15,1 | 13,5 | 17,8 |
| 5 | 15,5 | 13,2 | 14,4 | 14,5 | 9,3 | 14,2 |
| 7 | 14,1 | 13,9 | 13,4 | 11,5 | 11,6 | 13,2 |
| 10 | 10,8 | 13,8 | 12,3 | 14,8 | 12,0 | 11,5 |
| 12 | 12,5 | 14,3 | 13,4 | 15,0 | 14,1 | 13,2 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 3 | 930 | 860 | 980 | 980 | 1000 | 1010 |
| 5 | 980 | 850 | 900 | 1070 | 960 | 990 |
| 7 | 980 | 860 | 900 | 970 | 970 | 950 |
| 10 | 910 | 840 | 870 | 980 | 970 | 940 |
| 12 | 910 | 830 | 860 | 1010 | 1000 | 960 |
| Сопротивление раздиру, кН/м | 3 | 47 | 55 | 49 | 50 | 49 | 44 |
| 5 | 48 | 52 | 47 | 43 | 46 | 43 |
| 7 | 47 | 53 | 44 | 45 | 41 | 41 |
| 10 | 50 | 59 | 47 | 49 | 46 | 42 |
| 12 | 51 | 56 | 49 | 50 | 51 | 47 |

Таблица 41 – Влияние олеохимикатов на физико-механические характеристики ненаполненых резин на основе каучука СКИ-3

Режим вулканизации: температура 133°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Время вулканизации | Контроль | | | Тип олеохимиката | | |
| Без олеохимиката | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 15 | 15,0 | 12,5 | 14,9 | 16,0 | 13,3 | 14,0 |
| 20 | 13,3 | 13,9 | 15,7 | 14,5 | 14,8 | 18,2 |
| 30 | 14,4 | 16,4 | 17,8 | 12,8 | 11,2 | 14,3 |
| 40 | 15,0 | 15,6 | 17,2 | 12,9 | 10,9 | 14,8 |
| 60 | 12,2 | 20,2 | 19,7 | 10,6 | 10,0 | 12,9 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 15 | 970 | 810 | 880 | 1000 | 980 | 940 |
| 20 | 960 | 800 | 855 | 1010 | 1020 | 990 |
| 30 | 970 | 830 | 870 | 990 | 990 | 980 |
| 40 | 990 | 780 | 870 | 960 | 1020 | 960 |
| 60 | 970 | 830 | 860 | 1000 | 980 | 970 |
| Сопротивление раздиру, кН/м | 15 | 57 | 60 | 50 | 50 | 50 | 45 |
| 20 | 55 | 59 | 53 | 48 | 43 | 42 |
| 30 | 48 | 58 | 52 | 44 | 40 | 45 |
| 40 | 47 | 61 | 54 | 45 | 41 | 40 |
| 60 | 51 | 61 | 55 | 43 | 47 | 43 |

Для резиновых смесей на основе натурального каучка, наполненных техническим углеродом К 354 с кислым характером поверхности, и содeржащих в качестве ускорителя вулканизации каптакс и тиурам, тип вторичного активатора (жирная кислота или эфиры жирных кислот) не оказывают влияния на кинетику вулканизации резиновых смесей (таблица 42). У резин с эфирами жирных кислот можно отметить тенденцию к понижению условных напряжений при заданном удлинении и условной прочности при растяжении, но более высокую температуростойкость и теплостойкость (таблицы 43, 44).

Таблица 42 - Влияние олеохимикатов на кинетику вулканизации при испытании на реометре Монсанто ненаполненых резин на основе СКИ-3

Температура испытания 143°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Контроль | | | Тип олеохимиката | | | |
| Без олеохимиката | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | Метиловые эфиры олеиновой кислоты ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Максимальный крутящий момент, Н\*м | 27,6 | 29,1 | 28,6 | 27,0 | 28,0 | 26,6 | 28,0 |
| Минимальный крутящий момент, Н\*м | 7,4 | 6,7 | 7,3 | 8,4 | 9,1 | 7,9 | 9,0 |
| Время начала вулканизации, мин | 2,6 | 2,9 | 2,8 | 2,5 | 2,1 | 2,6 | 2,4 |
| Оптимальное время вулканизации, мин | 9,2 | 9,1 | 8,6 | 8,5 | 8,1 | 8,6 | 8,1 |
| Скорость вулканизации, %/мин | 15,2 | 16,1 | 17,2 | 16,7 | 16,7 | 16,7 | 17,5 |

Таблица 43 – Влияние олеохимикатов на физико-механические характеристики ненаполненых резин на основе НК

Режим вулканизации: температура 143°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Время вулканизации | Контроль | | | Тип олеохимиката | | | |
| Без олеохимиката | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | Метиловый эфир олеиновой кислоты ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Условное напряжение при удлинении 300%, Мпа | 5 | 2,5 | 2,8 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,2 | 2,0 |
| 10 | 3,1 | 3,6 | 3,8 | 2,9 | 2,7 | 2,7 | 3,0 |
| 12 | 3,3 | 4,1 | 3,7 | 2,8 | 2,9 | 3,0 | 2,9 |
| 15 | 3,2 | 3,8 | 3,6 | 3,1 | 3,1 | 2,9 | 3,1 |
| 20 | 3,3 | 2,0 | 3,8 | 2,9 | 3,1 | 3,0 | 3,8 |
| 30 | 2,8 | 3,6 | 3,5 | 2,8 | 2,9 | 2,8 | 3,0 |
| 50 | 3,2 | 3,8 | 3,7 | 2,8 | 2,9 | 2,8 | 2,7 |
| 60 | 3,0 | 4,0 | 3,5 | 2,5 | 2,8 | 2,6 | 2,6 |
| Условное напряжение при удлинении 500%, Мпа | 5 | 8,3 | 9,3 | 8,5 | 7,7 | 8,0 | 6,9 | 7,7 |
| 10 | 9,8 | 10,8 | 10,4 | 9,0 | 8,7 | 8,4 | 8,4 |
| 12 | 9,5 | 11,7 | 10,5 | 8,8 | 8,7 | 8,9 | 8,7 |
| 15 | 9,9 | 11,2 | 10,5 | 9,0 | 8,9 | 8,7 | 8,8 |
| 20 | 9,3 | 11,6 | 10,1 | 8,7 | 9,0 | 8,7 | 8,5 |
| 30 | 9,4 | 10,5 | 10,0 | 8,4 | 8,2 | 7,8 | 8,3 |
| 50 | 8,9 | 10,8 | 9,6 | 7,9 | 8,3 | 7,6 | 7,7 |
| 60 | 8,0 | 11,0 | 10,2 | 7,4 | 8,7 | 7,2 | 7,6 |

Продолжение таблицы 43 – Влияние олеохимикатов на физико-механические характеристики ненаполненых резин на основе НК

Режим вулканизации: температура 143°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Время вулканизации | Контроль | | | Тип олеохимиката | | | |
| Без олеохимиката | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | Метиловый эфир олеиновой кислоты ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 5 | 21,5 | 27,1 | 28,4 | 23,0 | 25,0 | 23,5 | 26,1 |
| 10 | 24,3 | 29,3 | 30,6 | 25,2 | 26,4 | 24,6 | 26,3 |
| 12 | 22,7 | 27,7 | 29,4 | 24,7 | 25,4 | 23,8 | 26,4 |
| 15 | 22,7 | 28,6 | 29,9 | 25,0 | 24,9 | 24,0 | 25,4 |
| 20 | 21,7 | 28,8 | 27,9 | 21,9 | 22,9 | 21,7 | 22,8 |
| 30 | 18,0 | 26,0 | 25,7 | 19,5 | 18,9 | 19,2 | 20,5 |
| 50 | 17,9 | 23,8 | 22,4 | 17,5 | 18,5 | 17,7 | 19,1 |
| 60 | 16,4 | 23,0 | 22,8 | 18,3 | 18,0 | 15,9 | 16,9 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 5 | 730 | 780 | 790 | 750 | 770 | 790 | 790 |
| 10 | 730 | 760 | 780 | 750 | 760 | 760 | 790 |
| 12 | 730 | 710 | 750 | 760 | 750 | 730 | 770 |
| 15 | 700 | 750 | 760 | 745 | 770 | 765 | 750 |
| 20 | 710 | 740 | 750 | 730 | 730 | 740 | 720 |
| 30 | 680 | 720 | 720 | 710 | 710 | 730 | 730 |
| 50 | 680 | 700 | 720 | 700 | 720 | 740 | 710 |
| 60 | 690 | 700 | 710 | 720 | 680 | 720 | 720 |

Продолжение таблицы 43 – Влияние олеохимикатов на физико-механические характеристики ненаполненых резин на основе НК

Режим вулканизации: температура 143°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Время вулканизации | Контроль | | | Тип олеохимиката | | | |
| Без олеохимиката | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | Метиловый эфир олеиновой кислоты ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Условная прочность при растяжении после старения при температуре 100°С 48 часов, МПА | 12 | 25,6 | 19,7 | 21,1 | 24,6 | 23,4 | 17,1 | 25,2 |
| Относительное удлинение при разрыве после старения при температуре 100°С 48 часов, МПА | 12 | 560 | 450 | 490 | 560 | 540 | 500 | 570 |
| Коэффициент теплового старения условной прочности при растяжении | 12 | 1,13 | 0,71 | 0,72 | 0,99 | 0,92 | 0,72 | 0,95 |
| Коэффициент теплового старения относительного удлиненпия при разрыве | 12 | 0,80 | 0,63 | 0,65 | 0,74 | 0,72 | 0,68 | 0,74 |

По результатам исследования влияния химической природы олеохимикатов на склонность к залипанию протекторной резиновой смеси на основе тройной комбинации каучуков, рецептура которой приведена в таблице 6, можно отметить, что пентол (продукт плохо совместимый с каучуками) и метиловый эфир олеиновой кислоты на базе ЖКТМ (продукт, наиболее близкий по химической природе к эталону – олеиновой кислоте) защищают резиновую смесь от залипания на вальцах на уровне олеиновой кислоты.

Все исследуемые олеохимикаты придают протекторным резиновым смесям пластичность и вязкость, сопряженные с этими показателями резиновых смесей с контрольными олеиновой и стеариновой кислотами (таблица 44).

Скорость вулканизации протекторных резиновых смесей с олеохимикатами чуть выше по сравнению со скоростью вулканизации резиновых смесей с контрольными продуктами, обеспечивая при этом небольшое снижение склонности к подвулканизации (таблица 44, 45) без ухудшения физико-механических показателей резин (таблица 46).

Анализируя результаты экспериментов по применению олеохимикатов в качестве технологической добавки, обеспечивающей снижение залипания резиновых смесей на технологическом оборудовании, следует отметить, что не все из анализируемых продуктов эффективно выполняли эту функцию. Было выдвинуто предположение, что одной из причин этого могут быть примеси, остающиеся или образующиеся в целевом продукте в процессе синтеза. Эти посторонние вещества могут не удалять из целевого продукта для его удешевления.

Для доказательства влияния примесей в олеохимикатах на их способность предотвращать залипание резиновых смесей на оборудовании использовали следующие продукты:

1 – бутиловый эфир жирных кислот, получаемый по ТУ 2435-145-05011907-97;

2 – бутиловый эфир, содержащий 25-30 % смоляных кислот;

3 – метиловый эфир таллового масла, содержащий 60 % основного продукта и 40 % неомыляемых веществ;

4 – метиловый эфир таллового масла содержащий 40 % эфиров, 30 % смоляных кислот и 30 % неомыляемых веществ.

Эти продукты использовали в резиновых смесях на основе комбинации каучуков СКМС-30АРКМ15 и СКМС-10К (50:50) (таблица 3).

Таблица 44 – Влияние олеохимикатов на вязкость по Муни и способность к преждевременной вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКИ-3, СКД и СКМС-30АРКМ15

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Контроль | | | | Тип олеохимиката | | | |
| Без олеохимиката | Олеиновая кислота | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | Метиловый эфир олеиновой кислоты ЖКТМ | Диэфиры дикарбоновых кислот | Пентол |
| Пластичность, у. е. | 0,37 | 0,42 | 0,39 | 0,43 | 0,39 | 0,41 | 0,40 | 0,42 |
| Вязкость по Муни при 100°С, у.е. | 53 | 50 | 52 | 49 | 50 | 52 | 50 | 52 |
| Время начала подвулканизации при температуре 120°С t5, мин | 74,7 | 73,8 | 74,1 | 78,3 | 81,0 | 73,5 | 75,9 | 72,3 |
| Время повышения вязкости на 35 ед. t35, мин | 92,7 | 90,0 | 90,0 | 95,1 | 97,5 | 92,4 | 93,6 | 93,6 |
| Время подвулканизации, мин | 18,0 | 16,2 | 15,8 | 16,8 | 16,5 | 18,9 | 17,7 | 21,3 |

Таблица 45 - Влияние олеохимикатов на кинетику вулканизации при испытании на реометре Монсанто наполненных резин на основе каучуков СКИ-3, СКД и СКМС-30АРКМ15

Температура испытания 143°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Контроль | | | | | Тип олеохимиката | | | |
| Без олеохимиката | Олеиновая кислота | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | | Метиловые эфиры олеиновой кислоты ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Максимальный крутящий момент, Н\*м | 31,7 | 34,5 | 33,4 | 32,2 | 30,1 | | 31,0 | 30,5 | 30,2 |
| Минимальный крутящий момент, Н\*м | 9,9 | 9,2 | 9,7 | 9,2 | 9,6 | | 9,4 | 9,5 | 9,4 |
| Время начала вулканизации, мин | 18,0 | 18,4 | 18,0 | 19,4 | 20,0 | | 20,0 | 16,2 | 16,2 |
| Оптимальное время вулканизации, мин | 41,0 | 43,0 | 43,6 | 44,2 | 40,0 | | 41,0 | 36,4 | 38,2 |
| Скорость вулканизации, %/мин | 4,3 | 4,1 | 3,9 | 4,0 | 5,0 | | 4,8 | 5,0 | 4,5 |

Таблица 46 - Влияние олеохимикатов на физико-механические характеристики наполненных резин на основе каучуков СКИ-3, СКД и СКМС-30АРКМ15

Режим вулканизации: температура 143°С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Время вулканизации при 143°С | Контроль | | | | Тип олеохимиката | | | |
| Без олеохимиката | Олеиновая кислота | Стеариновая кислота | ЖКТМ | Метиловые эфиры ЖКТМ | Метиловые эфиры олеиновой кислоты ЖКТМ | Диэфиры димерных кислот | Пентол |
| Условное напряжение при удлинении 200%, МПа | 30 | 6,3 | 6,4 | 6,6 | 5,2 | 5,7 | 5,5 | 5,7 | 5,3 |
| 50 | 7,2 | 7,8 | 8,6 | 6,7 | 6,2 | 6,4 | 6,4 | 6,1 |
| 60 | 7,3 | 8,0 | 9,1 | 6,7 | 6,2 | 6,3 | 6,5 | 6,1 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 30 | 18,9 | 16,0 | 16,6 | 15,6 | 18,5 | 16,8 | 17,3 | 17,5 |
| 50 | 18,8 | 15,5 | 15,1 | 15,4 | 18,1 | 16,3 | 17,1 | 16,7 |
| 60 | 19,2 | 14,0 | 15,0 | 14,4 | 16,9 | 15,9 | 17,2 | 17,0 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 30 | 640 | 570 | 590 | 690 | 680 | 660 | 650 | 690 |
| 50 | 610 | 500 | 470 | 560 | 640 | 600 | 610 | 620 |
| 60 | 620 | 480 | 460 | 530 | 620 | 590 | 610 | 630 |

При изготовлении смесей использовали свежий термопластикат каучука СКМС-10К, придающий резиновой смеси высокую липкость к оборудованию. Для контроля использовали олеиновую и стеариновую кислоты. Обычно олеиновая кислота в производстве используется как технологическая добавка, обеспечивающая помимо функции вторичного активатора предотвращение залипания резиновых смесей. В присутствии стеариновой кислоты смеси залипают.

При изготовлении резиновых смесей было отмечено, что бутиловый эфир снижал липкость резиновых смесей лучше олеиновой кислоты, в то время как бутиловый эфир, содержащий в виде примесей сложные кислоты, по эффективности действия уступал даже стеариновой кислоте.

Результаты испытаний метиловых эфиров, как предотвратителей липкости, не позволили сделать однозначных выводов по эффективности их действия из-за нестабильности результатов.

Следует отметить, что технологические свойства резиновых смесей с анализируемыми и контрольными продуктами, а также физико-механические показатели их вулканизатов соответствовали нормам контроля для этих смесей.

Таким образом, можно утверждать, что олеохимикаты могут выполнять в резиновых смесях функцию технологической добавки, снижая липкость резиновых смесей. По-видимому, снижению липкости способствуют наличие ненасыщенных структур в олеохимикатах и разветвленность молекулярных структур, обеспечивающая снижение совместимости олеохимиката с каучуком, вследствие чего он легче выделяется из резиновой смеси. Однако для доказательства сделанных выводов необходимы дополнительные эксперименты, проще всего, по влиянию примесей, присутствующих в целевых продуктах.

## Выводы по работе

1. Исследовано влияние химического строения и содержания олеохимикатов – сложных эфиров карбоновых кислот на технологические свойства резиновых смесей, кинетику их вулканизации и физико-механические характеристики вулканизатов.
2. Показано, что в зависимости от содержания олеохимикаты могут выполнять функции диспергатора ингредиентов, вторичного активатора вулканизации резиновых смесей, технологической добавки и мягчителя резиновых смесей.
3. Установлено, что химическое строение олеохимикатов определяет их совместимость с каучуками. С использованием уравнения Флори-Ренера рассчитаны значения константы взаимодействия в системе олеохимикат-каучук, параметры растворимости и совместимости олеохимикатов с каучуками. Выявлено, что наилучшей совместимостью с каучуками общего назначения обладают нормальные алифатические эфиры жирных кислот. Совместимость олеохимикатов снижается с переходом к димеризованным продуктам и продуктам трехатомного спирта-глицерина.
4. Установлено, что набухшие в олеохимикатах вулканизаты на воздухе окисляются и деструктируют до пастообразного состояния. Показано, что в основе такой деструкции лежит механизм сопряженного окисления полимера и олеохимиката.
5. Разработана методика оценки адсорбции олеохимикатов из их растворов на твердых наполнителях методом УФ-спектроскопии. Изучена адсорбция олеохимикатов на оксиде цинка. Показано, что с ростом концентрации растворов олеохимикатов и продолжительности контакта раствор – оксид цинка нарастает отрицательная адсорбция, связанная с химическим взаимодействием олеохимикатов с оксидом цинка.
6. Показано, что олеохимикаты, в сравнении с олеиновой и стеариновой кислотами, снижают время начала вулканизации и оптимальное время вулканизации резиновых смесей без увеличения склонности к подвулканизации. Обеспечивая получение более однородных резин при практической равнозначности их прочностных характеристик.

## 4 Технико-экономическое обоснование работы

Технологические добавки являются одним из основных компонентов резиновых смесей, которые улучшают ряд его важных технологических характеристик при переработке на резиноперерабатывающем оборудовании (вальцуемость, каландруемость, шприцуемость и т.д.). Немаловажное влияние добавки оказывают на комплекс технических показателей готового изделия.

Некоторые технологические добавки, такие как стеариновая кислота, в небольших дозировках (до 4-5 масс.ч.) являются активаторами ускорителей вулканизации, диспергаторами наполнителей и других ингредиентов, улучшает смешение и предохраняет резиновые смеси от прилипания к валкам вальцам. Стеариновая кислота вводится непосредственно в каучук и используется практически во всех рецептурах резин на основе натурального и синтетического каучука.

На современном этапе рыночных отношений в России проблемы, связанные с разработкой научных основ производства и технологии оформления процессов, а также ассортимента химических продуктов и реактивов химического синтеза претерпевают некоторые изменения. Это связано с резким повышением цен на нефтехимическое сырье и, как следствие, значительным сокращением их производства, а подчас и остановки ряда промышленных предприятий, использующих эти соединения [41].

По оценкам отечественных и зарубежных экономистов, а также маркетинговых служб, в настоящее время, в качестве заменителя таких компонентов наиболее целесообразным оказалось применение натуральных продуктов природного происхождения, как наиболее дешевых и экологически безопасных. Причем эта тенденция может сохраниться и в будущем.

Данная работа посвящена исследованию свойств резиновых смесей и вулканизатов, содержащих в качестве вторичного активатора продукты переработки “олеохимикатов”. “Олеохимикаты” – продукты переработки биоразлагаемого, нетоксичного сырья растительного и животного происхождения. В качестве продуктов переработки “олеохимикатов” были взяты эфиры жирных кислот. Это связано с тем, что процессы дистилляции, хранения, транспортирования и переработки эфиров экономически более выгодны и безопасны, чем соответствующие процессы с жирными кислотами, растительными и животными жирами.

Оценка свойств резиновых смесей и вулканизатов, содержащих данные вторичные активаторы, проводилась в сравнении с резинами содержащими в качестве вторичного активатора стеариновую и олеиновую жирные кислоты, т.е. широко используемые в отечественной промышленности в течение ряда лет вторичные активаторы.

Цель работы заключалась в выявлении активирующего влияния эфиров жирных кислот.

В результате работы был изучен механизм активирующего действия эфиров жирных кислот. Показано, что данные продукты могут являться вторичными активаторами вулканизации, и по ряду самых важных свойств не уступают стандартным вторичным активаторам.

Результаты проделанной работы могут найти применение при выборе типа активатора для резины, удешевить производство, сделать производство более экологически безопасным, и позволили отказаться от продуктов на основе нефтяного сырья, которое становится с каждым годом все дефицитнее.

## 5 Расчет затрат на проведение научно исследовательской работы

## 5.1 Затраты на сырье и материалы

Зм=Пм\*Цм

где, Зм – сумма затрат на сырье и материалы, руб;

Пм – потребность в сырье и материалах с учетом потерь, кг;

Цм – цена сырья и материалов, руб/кг.

Таблица 47 - Затраты на основные материалы\*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Наименование материалов | Пм, кг | Цм, руб/кг | Зм, руб |
| СКМС-30АРК | 10,2 | 12,37 | 126,17 |
| СКМС-30АРКМ-15 | 3,15 | 9,59 | 30,21 |
| СКМС-10К | 3,15 | 5,9 | 18,59 |
| СКС 30АРК | 8,0 | 12,37 | 98,96 |
| СКИ-3 | 19,8 | 13,8 | 273,24 |
| НК | 3,5 | 10,42 | 36,47 |
| Сера техническая | 0,78 | 1,67 | 1,30 |
| Оксид цинка | 1,8 | 12,43 | 22,37 |
| Сульфенамид Ц | 0,4 | 23,78 | 9,51 |
| Сульфенамид М | 0,06 | 31,0 | 1,86 |
| Альтакс | 0,03 | 21,6 | 0,65 |
| Каптакс | 0,07 | 19,4 | 1,36 |
| Тиурам | 0,01 | 30,05 | 0,30 |
| Ацетонанил Р | 0,05 | 16,0 | 0,.80 |
| Стеарин | 0,36 | 19,45 | 7,0 |
| Олеин | 0,27 | 15,5 | 4,19 |
| Масло ЯП-1 | 0,55 | 1,27 | 0,70 |
| Битум | 0,2 | 2,45 | 0,49 |
| Воск защитный | 0,1 | 1,62 | 0,16 |

Продолжение таблицы 47 - Затраты на основные материалы

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Наименование материалов | Пм, кг | Цм[[4]](#footnote-4)\*, руб/кг | Зм, руб |
| Парафин | 0,18 | 1,71 | 0,14 |
| Диафен ФП | 0,1 | 46,67 | 4,67 |
| ДФГ | 0,1 | 14,3 | 1,43 |
| Ангидрид фталевый | 0,05 | 5,0 | 0,25 |
| Мел | 0,2 | 0,26 | 0,05 |
| Техуглерод К 354 | 3,8 | 11,78 | 44,76 |
| Техуглерод П 514 | 6,3 | 3,44 | 21,67 |
| Техуглерод П 234 | 9,1 | 3,93 | 35,76 |
| Метиловые эфиры ЖКТМ | 0,6 | 6,75 | 4,05 |
| Бутиловые эфиры ЖКТМ | 0,04 | 5,3 | 0,21 |
| Изо-пропиловые эфиры ЖКТМ | 0,03 | 8,32 | 0,25 |
| Пропиловые эфиры ЖКТМ | 0,03 | 10,3 | 0,31 |
| Димеризованные эфиры ЖКТМ | 0,03 | 11,8 | 0,35 |
| Пентол | 0,08 | 9,6 | 0,77 |
| ЖКТМ | 0,2 | 4,8 | 0,96 |
| Итого |  |  | 749,97 |

Таблица 48 - Затраты на вспомогательные материалы

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Наименование материала | Количество | Цена, руб/ед | Сумма, руб |
| Полиэтиленовая пленка, м2 | 3 | 2 | 6 |
| Толуол, л | 1 | 30 | 30 |
| Ацетон, л | 1 | 25 | 25 |
| Проволока, кг | 0,1 | 8,4 | 0,84 |
| Вода охлаждающая, м3 | 10 | 0,27 | 2,7 |
| Итого |  |  | 64,54 |

Транспортно-заготовительные расходы составляют 5 % от общей стоимости основных и вспомогательных материалов (749,97+64,54=814,51), а именно 40,73 руб.

Общие затраты на сырье и материалы с учетом транспортно-заготовительных расходов составили 814,51+40,73=855,24 руб.

## 5.2 Затраты на электроэнергию

Стоимость силовой и технологической электроэнергии определяем по формуле

Зэ=(М\*Т\*Кс/КПДдв\*КПДкс)\*Цэ



где, М – номинальная мощность электродвигателя по используемому оборудованию, кВт;

Т – время работы оборудования,ч;

Кс – коэффициент спроса, определяемый как произведение коэффициентов использования электродвигателя по мощности и времени;

КПДдв – коэффициент полезного действия электродвигателя;

КПДкс – коэффициент полезного действия кабельной сети;

Цэ – стоимость 1 кВт\*ч электроэнергии, руб.

Таблица 49 - Затраты на электроэнергию[[5]](#footnote-5)\*

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование оборудования | М, кВт | Т, ч | Кс | КПДдв | КПДкс | ЦЭ, руб | Сумма,руб |
| Вальцы | 34 | 1,3 | 0,72 | 0,86 | 0,98 | 0,42 | 15,86 |
| Резиносмеситель | 37 | 2,5 | 0,74 | 0,86 | 0,98 | 0,42 | 34,11 |
| Вулканизационный пресс | 14,7 | 75 | 0,76 | 0,9 | 0,98 | 0,42 | 399 |
| Разрывная машина | 0,6 | 15 | ,97 | 0,86 | 0,98 | 0,42 | 4,35 |
| Теомостат | 2 | 144 | 0,97 | 0,7 | 0,98 | 0,42 | 171,04 |
| Реометр Монсанто | 4 | 8 | 0,74 | 0,9 | 0,98 | 0,42 | 11,28 |
| Итого |  |  |  |  |  |  | 635,64 |

Затраты на освещение рабочего места определяют по формуле

Зэо=(Е\*Т\*Пл\*Цэ)/1000,

где, Е – средний расход электроэнергии для освещения 1 м2 площади, Вт/м2;

Т – время освещения /равно произведению количества часов освещения в сутки и количества дней освещения за период дипломной работы/, ч;

Пл – площадь рабочего места, м2;

1000 – коэффициент перевода ватт в киловатты.

Зэо=(14\*200\*5\*0,42)/1000=5,88 руб.

Суммарные затраты на электроэнергию составили 635,64+5,88=641,52 руб.

## 5.3 Затраты на отопление

Зот=(Рт\*Т\*О\*Цп)/1000\*2093,

где, Рт – расход тепла на 1 м3 здания в час, Дж/ч;

Т – время отопления, ч;

О – объем рабочего места, м3;

Цп – цена пара, руб/т;

2093 – количество джоулей отдаваемых одной тонной пара.

Зот=(84\*1000\*17,5\*65,5)/1000\*2093=46,0 руб.

## 5.4 Расчет амортизационных отчислений

Амортизационные отчисления определяем по формуле

АО=(ПС\*Т\*На)/ФН\*100,

где, ПС – первоначальная стоимость оборудования, руб;

Т – время работы оборудования, необходимое для исследования, ч;

На – норма амортизационных отчислений, %;

Фт – годовой номинальный фонд времени работы оборудования /12\*271/, ч.

Таблица 50 -Амортизационные отчисления

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование  оборудования | ПС, руб | На, % | Т, ч | АО, руб |
| Вальцы | 6210,25 | 7,0 | 1,3 | 0,17 |
| Резиносмеситель | 10798,45 | 14,3 | 2,5 | 1,19 |
| Вулканизационный пресс | 7450,28 | 14,0 | 75 | 24,06 |
| Разрывная машина | 3521,48 | 18 | 15 | 2,92 |
| Термостат | 1401,58 | 10,4 | 144 | 6,45 |
| Реометр Монсанто | 72429,13 | 10,4 | 8 | 18,53 |
| Весы лабораторные | 2750,09 | 10,4 | 10 | 0,88 |
| Итого |  |  |  | 54,2 |

## 5.5 Расчет заработной платы

Расчет заработной платы проводим по категориям работающих, участвующих в исследовательской работе.

Ззп=Чп\*Тр\*\*ТСч ,

где, Чп – количество работающих, чел.;

Тр – время работы, ч;

ТСч – часовая ставка по категориям работающих, руб/ч.

Таблица 51 - Заработная плата

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование профессии | Чп, чел | Тр, ч | ТСч, руб/ч | Сумма, руб |
| Руководитель | 1 | 20,0 | 15 | 300 |
| Консультант | 2 | 2,0 | 12 | 48 |
| Члены ГЭК | 10 | 0,5 | 15 | 75 |
| Рецензент | 1 | 2,0 | 12 | 24 |
| Лаборант | 2 | 20,0 | 3,2 | 128 |
| Рабочий | 1 | 2,5 | 4,5 | 11,25 |
| Дипломник\* | 1 | - | - | 1160 |
| Неучтеные расходы (5,5% от суммы Ззп) |  |  |  | 96,04 |
| Итого |  |  |  | 1842,29 |

\* - данные для дипломника расчитываются исходя из времени работы дипломника равного четырем месяцам и заработной платы 290 рублей в месяц.

## 5.6 Отчисления на социальное страхование

Определяем в процентах от суммы заработной платы.

Зс/с=0,395\*Ззп=727,7 руб,

где, Зс/с – отчисления от зарплаты в фонд социального страхования (39,5 %), руб.

## 5.7 Сумма затрат на проведение исследования

Таблица 52 - Смета затрат

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Наименование затрат | Сумма, руб | Удельный вес, % |
| Сырье и материалы ( с учетом транспортно-заготовительных расходов), Зм | 855,24 | 18,66 |
| Электроэнергия, Зэ | 641,00 | 14,0 |
| Затраты на отопление, Зо | 52,00 | 1,0 |
| Амортизационные отчисления, АО | 46,00 | 1,18 |
| Заработная плата, Ззп | 1842,29 | 40,19 |
| Отчисления на социальное страхование, Зс/с | 727,7 | 15,85 |
| Прочие накладные расходы (10 % от суммы предыдущих затрат) | 416,7 | 9,12 |
| Итого | 4583,65 | 100 |

## 6. Планирование научно-исследовательской работы

Таблица 53 - Перечень работ по выполнению НИР

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Наименование работ | Продолжительность, дней | Код работ |
| Ознакомление с работой | 3 | 1-2 |
| Написание литературного обзора | 15 | 2-11 |
| Составление рецептуры и подготовка ингредиентов резиновых смесей | 4 | 2-3 |
| Проведение набухания образцов в различных эфирах | 14 | 3-10 |
| Изготовление резиновых смесей на основе СКМС-30АРК и СКС-30АРК | 5 | 3-4 |
| Изготовление резиновых смесей на основе СКИ-3 и НК | 2 | 4-5 |
| Изготовление резиновых смесей на основе СКМС-30АРКМ15 и СКМС-10К | 3 | 5-6 |
| Вулканизация и приготовление образцов резин на основе СКМС-30АРК и СКС-30АРК | 10 | 6-7 |
| Проведение испытаний резиновых смесей на основе СКМС-30АРК и СКС-30АРК | 25 | 7-10 |
| Вулканизация и приготовление образцов резин на основе СКИ-3 и НК | 3 | 6-8 |
| Проведение испытаний резиновых смесей на основе СКИ-3 и НК | 6 | 8-10 |
| Вулканизация и приготовление образцов резин на основе СКМС-30АРКМ15 и СКМС-10К | 5 | 6-9 |
| Проведение испытаний резиновых смесей на основе СКМС-30АРКМ15 и СКМС-10К | 10 | 9-10 |
| Обработка эксперементальных данных | 10 | 10-11 |
| Обсуждение результатов испытаний | 1 | 11-12 |
| Выполнение экономического раздела | 2 | 12-14 |
| Выполнение раздела “Охрана труда” | 1 | 12-13 |

Продолжение таблицы 53 - Перечень работ по выполнению НИР

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Наименование работ | Продолжительность, дней | Код работ |
| Оформление записки к дипломной работе | 7 | 13-14 |
| Предзащита | 1 | 14-15 |
| Коректирование записей и оформление приложений | 3 | 15-16 |
| Подготовка к защите | 6 | 16-17 |
| Проверка рецензентом | 1 | 17-18 |
| Защита | 1 | 18-19 |

Таблица 54 - Расчет параметров сетевого графика

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Индекс работ | | Ранний срок наступления событий | Время работ | Ранний срок наступления событий | Поздний срок наступления событий | Время работ | Поздний срок наступления событий | Резервы времени работ | |
| полный | свободный |
| i | j | tp( i ) | t(ij) | tp( j ) | tn( i ) | t(ij) | tn( j ) | Rn(ij) | Rc(ij) |
| 1 | 2 | 0 | 3 | 3 | 0 | 3 | 3 | 0 | 0 |
| 2 | 3 | 3 | 4 | 7 | 3 | 4 | 7 | 0 | 0 |
| 2 | 11 | 3 | 15 | 18 | 47 | 15 | 62 | 44 | 0 |
| 3 | 4 | 7 | 5 | 12 | 7 | 5 | 12 | 0 | 0 |
| 3 | 10 | 7 | 14 | 21 | 38 | 14 | 52 | 31 | 0 |
| 4 | 5 | 12 | 2 | 14 | 12 | 2 | 14 | 0 | 0 |
| 5 | 6 | 14 | 3 | 17 | 14 | 3 | 17 | 0 | 0 |
| 6 | 7 | 17 | 10 | 27 | 17 | 10 | 27 | 0 | 0 |
| 6 | 8 | 17 | 3 | 20 | 43 | 3 | 46 | 26 | 0 |
| 6 | 9 | 17 | 5 | 22 | 37 | 5 | 42 | 20 | 0 |
| 7 | 10 | 27 | 25 | 52 | 27 | 25 | 52 | 0 | 0 |
| 8 | 10 | 20 | 6 | 26 | 46 | 6 | 52 | 26 | 0 |
| 9 | 10 | 22 | 10 | 32 | 42 | 10 | 52 | 20 | 0 |
| 10 | 11 | 52 | 10 | 62 | 52 | 10 | 62 | 0 | 0 |
| 11 | 12 | 62 | 1 | 63 | 62 | 1 | 63 | 0 | 0 |
| 12 | 13 | 63 | 1 | 64 | 63 | 1 | 64 | 0 | 0 |
| 12 | 14 | 63 | 2 | 65 | 69 | 2 | 71 | 6 | 0 |
| 13 | 14 | 64 | 7 | 71 | 64 | 7 | 71 | 0 | 0 |
| 14 | 15 | 71 | 1 | 72 | 71 | 1 | 72 | 0 | 0 |
| 15 | 16 | 72 | 3 | 75 | 72 | 3 | 75 | 0 | 0 |
| 16 | 17 | 75 | 6 | 81 | 75 | 6 | 81 | 0 | 0 |
| 17 | 18 | 81 | 1 | 82 | 81 | 1 | 82 | 0 | 0 |
| 18 | 19 | 82 | 1 | 83 | 82 | 1 | 83 | 0 | 0 |



?



1

10

25

10

##### Критический путь составляет 83 дня

Рисунок 17. - Сетевой график

1

6

3

1

7

2

10

15

14

6

3

3

2

5

4

3

1

## 7. Охрана труда и техника безопасности

Охрана труда включает в себя мероприятия по трудовому законодательству, технике безопасности, производственной санитарии, а также мероприятия, связанные с пожарной безопасностью. Комплекс этих мероприятий направлен на создание здоровых и безопасных условий труда на производстве. За последние годы в резиновой промышленности проведены значительные работы по усовершенствованию технологических процессов, механизации и автоматизации оборудования, установка вентиляционных систем, замене токсичных веществ безвредными или менее вредными , безопасному ведению работ, очистке сточных вод, благоустройству цехов и территории предприятия.

Развитие химической промышленности связано со значительным расширением сети химических лабораторий, съемным оборудованием и широким ассортиментом химических реактивов. Химические вещества, используемые в лабораториях, часто обладают токсичным действием, взрыво- и пожароопасны. Работа с нии может проводиться при высоких температурах, высоких давлениях, в глубоком вакууме.

Бесперебойная и успешная работа химических лабораторий возможна только при неукоснитеьном соблюдении установленных правил работы в ней. Сотрудник современной химической лаборатории должен твердо знать, какая опасность может быть при работе в той или иной области химии, как надо организовывать свою работу, чтобы избежать этой опасности. Техника безопасности при выполнении любой работы в химической лаборатории должна быть предметом повседневного вниманя всех ее сотрудников.

Химическая лаборатория не может быть организована и не может начать работу без санкции органов охраны труда – государственной санитарной инспекции, инспекции пожарного надзора и других. Эти органы устанавливают правила и нормы безопасности при работе в лаборатории, и следит за их соблюдением.

## 7.1 Основные правила техники безопасности при работе в лаборатории

К работе в лаборатории допускаются лица, прошедшие инструктаж о порядке работы, мерах безопасности при выполнении работы и мерах оказания первой помощи пострадавшему.

При работе на оборудовании необходимо выполнять требования потехнике безопасности, перед началом работы проверять исправность оборудования, приборов, правильность работы пусковых и остановочных устройств, наличие заземления и т.д.

При обнаружении неисправности к работе можно приступить только после ее устранения.

При работе оборудования запрещается прикасаться к вращающимся и движущимся частям машины, менять положение образцов, находящихся под нагрузкой.

Все электроприборы должны быть заземлены. Во избежание поражения электрическим током, нельзя прикасаться к токоведущим частям приборов.

Необходимо уметь пользоваться средствами пожаротушения, которые должны быть в наличии в каждой лаборатории.

Химическую лабораторию необходимо оборудовать вытяжной вентиляцией и вытяжными шкафами. Вытяжные шкафы должны иметь отсосы из нижней и верхней зон. Створки вытяжных шкафов могут открываться не более чем на 20-30 см.

После окончания работ остатки химических веществ не следуетсливать в канализацию. Для хранения легковоспламеняющихся и горючих жидкостей в химической лаборатории используют металлические ящики с крышками, стенки которых выложены асбестом. На крышке ящика делается надпись с указанием общей, допустимой нормой хранения жидкости в указанном помещении.

Жидкости должны находиться в толстостенных емкостях с герметичной крышкой. На емкости должно быть указано название находящейся в ней химической жидкости.

Работу с огнеопасными веществами необходимо проводить вдали от огня. В случае разлива огнеопасных жидкостей необходимо отключить все находящиеся в лаборатории электрические и нагревательные приборы, место разлива необходимо засыпать песком, который потом собрать деревянной или пластмассовой лопатой. Применение металлических совков и лопат запрещается.

Работу с вредными, ядовитыми, летучими, взрыво- и пожароопасными веществами необходимо проводить в вытяжном шкафу.

В помещении, где проводится работа химическими реактивами, не допускается хранение и прием пищи.

## 7.2 Основные правила электробезопасности

Основным средством предупреждения электротравматизма является устройство защитных заземлений. Все токоведущие части электрооборудования должны быть заземлены. Большая роль отводится средствам индивидуальной защиты. К ним относятся озонирующие коврики, подставки, обувь. Необходимо чтобы инструменты имели изоляционное покрытие.

Для снижения зарядов статического электричества служат заземление электризующихся деталей машины и создания повышенной влажности в помещении.

## 7.3 Пожарная безопасность в рабочем помещении

Все производственные помещения должны быть обеспечены первичными средствами пожаротушения и пожарным инвентарем – огнетушителями, асбестовыми одеялами.

Местоположение этих средств должно быть согласовано с местной пожарной охраной. Они должны быть расположены в местах возможного возгорания, и быть легкодоступными. Все пожароопасные помещения снабжаются различными огнетушителями, в зависимости от веществ, применяемых в данном помещении (огнетушители ОХП-2, углекислотные ОУ-2). Кроме них используются пожарные краны. В помещениях запрещаетчся загромождать и загораживать проходы и проезды. К средствам извещения о пожарах относятся телефонная связь и пожарная сигнализация.

## 7.4 Средства индивидуальной защиты при выполнении работ

К средствам индивидуальной защиты при выполнении работ в химической лаборатории относятся:

1. Респираторы – для защиты органов дыхания от пыли. Их действие основано на задерживании частиц пыли фильтром. В качестве фильтра применяется марля, вата, некоторые искуственные волокна.
2. Спецодежда – применяется на работах с вредными условиями труда и при возможных загрязнениях тела. Перчатки, рукавицы- для защиты от агрессивных сред и ожогов.

#### Таблица 55 - Характеристика помещений

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование помещения | Катего-рии пожаро-опасно-сти | Группа взрывоопасности | Пре-дел огне-стой-кости | Сте-пень огне-стой-кости | Класс взры-во-опас-ности | Характе-ристика среды помеще-ния | Группа по санитар-ному состоянию |
| Цех | В | Несгор | 2,5 ч | II | П-II а | Конвек-ционное тепло, пары вредных вещесв | III а |
| Комната 62 | А | Несгор | 2,5 ч | II | В-I а | ЛВЖ, ДВП | I а |
| Участок развески | В | Несгор | 2,5 ч | II | П-II | Вредные вещества в виде пыли | III б |

Таблица 56 - Санитарно-технические требования к помещениям

(ССБТ ГОСТ 12.1.005-88)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование помещения | Оптимальные | | | Допустимые | | |
| Температура воздуха, °К | Скорость движения воздуха, м/с | Влажность воздуха, % | Температура воздуха, °К | Скорость движения воздуха, м/с | Влажность воздуха, % |
| Цех | 293-296 | 0,2-0,5 | 60-30 | Н/б 301 | 0,5-0,1 | Н/б 75 |
| Комната 62 | 290-292 | Н/б 0,3 | 60-30 | 288-293 | Н/б 0,1 | Н/б 75 |
| Участок развески | 293-296 | 0,3 | 60-30 | 293-303 | Н/б 0,1 | Н/б 75 |

Таблица 57 - Характеристика применяемых материалов

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование ингредиентов | Температура плавления, °С | Температура кипения, °С | Температура вспышки, °С | Температура воспламенения, °С | ПДК, мг/м3 | Характеристика материалов |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Оксид цинка | 1800 |  |  |  | 0,5 | Негорючее вещество, частицы оказывают вредное влияние на легочные альвеолы. Вдыхание мелких частиц вызывает быстро-проходящие лихорадочные заболевания. |
| Стеарин | 52-75 | 291 | 195 | 320 |  | Средства тушения - химическая и воздухомеханическая пена. Хранят в закрытых помещениях не более 0,5 м от отопительных приборов. |
| Сера | 119 | 444,6 | 207 | 233 | 6 | Горючее вещество, нетоксичное, при горении выделяются сернистые газы. Применяют респираторы. Средство тушения – распыленная вода и химпена. |
| Сульфенамид Ц | 96,5 |  | 109 | 282 | 2 | Токсичен, пожароопасен. При работе используют спецодежду, респиратор. Тушить воздухо-механической пеной, водой. |
| Технический углерод |  |  |  |  | 10 | Не растворим ни в одном известном растворителе. При попадании в легкие может вызывать пневмонелез. Содержит до 0,03 – 3,4% бензилена, который связывают с возможностью заболевания раком легких. Действует на слизистые глаз. |

Продолжение таблицы 57 - Характеристика применяемых материалов

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование ингредиентов | Температура плавления, °С | Температура кипения, °С | Температура вспышки, °С | Температура воспламенения, °С | ПДК, мг/м3 | Характеристика материалов |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Толуол | -96 | 110,6 | 4-7 | 536 | 50 | Наркотик, вызывает изменения в крови, действует на нервную систему, раздражитель. |
| Диафен ФП | 73 | 336 | 182 | 529 | 2 | Стабилизатор. Чешуйки феолетового цвета. При отравлении наблюдаются головные боли, пищеварительные растройства, раздражение слизистых оболочек. Горючее вещество. Хранить на расстоянии не менее 0,5 м от отопительных приборов. |
| Ацетонанил Р | 138-150 |  | 210 | 475 | 1 | Противостаритель. Чешуйки коричневого цвета, нерастворимые в воде. Вызывает перерождение печени, уменьшение объема легких. Горючее вещество. |
| Тиурам Д | 140-142 |  |  | 890 | 0,5 | Ускоритель вулканизации. Порошек желтоватосерого цвета. Обладает общетоксическим действием. Нарушает работу печени, почек. Горюч. Хранить на расстоянии не менее 0,5 м от отопления. |

##### Продолжение таблицы 57 - Характеристика применяемых материалов

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование ингредиентов | Температура плавления, °С | Температура кипения, °С | Температура вспышки, °С | Температура воспламенения, °С | ПДК, мг/м3 | Характеристика материалов |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Кислота олеиновая |  | 286 | 189 | 280 |  | Пластификатор. Прозрачная маслянистая жидкость желтоватого цвета со специфическим запахом. Малоопасное вещество. Горючая жидкость, на воздухе окисляется. Хранить в сухом, темном месте на складе ЛВЖ. |
| Кислота стеариновая | 52-75 | 291 | 195 | 320 |  | Диспергатор наплнителей и активатор вулканизации. Белые чешуйки или хлопья. Способ тушения – химическая или воздушно-механическая пена. Хранить на расстоянии 0,5 м от отопительных приборов. |
| Жирные кислоты таллового масла |  | 350 | 182 | 227 | 5 | Светло-желтая жидкость. По характеру действия на организм – малотоксична. Средства индивидуальной защиты – хлопчато-бумажный халат. |

## 8 Список используемой литературы

1. Донцов А.А., Литвинова Т.В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий.- М.: Химия, 1986.- 216 с.
2. Ельшевская Е.А., Писаренко Т.И. и др. Диспактолы – новые отечественные технологические добавки полифункционального действия // Каучук и резина. 1993, N5, с. 48-51
3. Химикаты – добавки для полимерных материалов. Increase in custom formulations is good news for the additives business // Polim and Rubber Asia. – 1992, N38. – с. 31-32. – Англ. Цитировано в реферативном журнале 1992, 20У117
4. Технологические добавки для резиновых смесей. Экспресс-информация ЦНИИТЭ нефтехим, серия шинная промышленность, М.; 1992, N5, с. 2-6
5. Использование жирных кислот таллового масла для синтеза высших жирных кислот С18 –целевых добавок в резины.// Каучук и резина.- 1996.- N6.- с. 10-
6. Худовеков В.Д. Сульфатное мыло и талловое масло (получение и переработка) М.Л. Гослесбумиздат. 1952.- 89 с
7. Бабкина М.М. Лакокрасочные материалы на основе таллового масла // Лакокрасочные материалы.- 1979.- N4.- с.15-19.
8. Коган В.Б., Трофимов А.Н. Получение карбоновых кислот на основе древесины.- Л: Наука, 1977.- 336 с.
9. Олеохимические монографии (41). Олеохимикаты в переработке резиновых смесей и других эластомеров: Часть I. Oleochemical in the processing of rubber and other elastomers: Part I/ Lower E.S.// Pigment and resin technology, -1991.- 20, N5.- с. 10-14.-Англ.
10. Литвинова Т.В. Пластификаторы для резинового производства. Тематический обзор ЦНИИТЭ нефтехим.- М: 1981.- 89 с.
11. Афанасьев С.В., Назарова Ф.А. и др. Влияние стеариновой кмслоты на свойства полиизопренов // Каучук и резина.- 1993.- N1.- с. 19-21.
12. Панкратов В.А., Луканичева В.Я., Емельянов Д.П. Влияние физико-химических характеристик стеариновой кислоты на свойства резин.// Каучук и резина.- 1996.- N6.- c. 37-39.
13. Гофман В. Вулканизация и вулканизующие агенты.- Л: Химия, 1968.- 464 с.
14. Белозеров Н.В., Демидов Г.К., Овчинникова В.Н. Технология резины.- М: Химия, 1993.-464 с.
15. Влияние физико-механических характеристк стеариновой кислоты на свойства резин.// Каучук и резина.- 1996.- N6.- с. 17-23.
16. Синтетические жирные кислоты фракции С21-С25 – новый активатор вулканизации резиновых смесей.// Каучук и резина.- 1989.- N6.- с. 7-12.
17. Юрьева Е.Н. Влияние числа углеводородных атомов на свойства жирных кислот.- Я: ЯПИ, 1978.-с.26.
18. Влияние стеариновой кислоты на свойства полиизопренов.// Каучук и резина.- 1993.- N1.- 5-7.
19. Инсарова Г.Н. Влияние поверхностно активных веществ на переработку резиновых смесей и свойства резин.- М: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1980.- 30 с.
20. Махлис Ф.А., Федюкин Д.Л. Технологический справочник по резине.- М: Химия, 1989.- 400 с.
21. Догадкин Б., Бениска И. Действие активаторов вулканизации.// Коллоидный журнал.- 1956.- N5.- с.167-179.
22. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров.- М: Химия, 1981.- 376 с.
23. Шершнев В.А. О влиянии индукционного периода вулканизации на структуру вулканизата.// Каучук и резина.- 1990.- N5.- с. 17-18.
24. Производные жирных кислот. Монография (41). Часть II. Производные жирных кислот в технологии каучука и резины. Oleochemical monographs (41): Oleochemical in the processing of rubber and other elastomers: Part II / Lower Edgar S.// Pigment and resin technology.- 1991.- 20.- N6.- с.4-8.- Англ.
25. Повышение качества резин путем модификации алкилоламидами высокомолекулярных синтетических жирных кислот (АВСЖК). / Огневский Л.А., Суходольский Л.Д., Литвинова Л.И.// Всесоюзная научно-техническая конференция “Качество и ресурсосберегательные технологии в резиновой промышленности”/ Я: ЯПИ.- 1991.- с.37.
26. Рекомендации N 51-РМ-38-789-77 по применению в промышленности РТИ мягчителя Эмульфина К на основе СЖК фракции С17-С20. НИИРП.- 1977.- с.13.
27. Paint Oil a. Colour J., 1953. V.124, No 2867. P. 729-731.
28. Пат. 39933 (ПНР). РЖХИМ, 1960. 79498П.
29. Пат. 2590655 (США). Chem. Abstr., 1952. V.656, No 4, P.1136; Review, 1952, No 147, p. 264-3.
30. Донцов А.А., Литвинова Т.В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий.- М.: Химия, 1986.- 216 с.
31. Новая технологическая добавка для шинных резин. New processing agent in the tire compounds/ Hong S.W.// Rubber world.- 1990.- 202, No5.- C. 33-38.- Англ. Цитировано в реферативном журнале 1991.- 16Y43.
32. Новая технологическая добавка для шинных резин. Processing aid// Rubber world.- 1990.- 201, No7.- C. 15.- Англ. Цитировано в реферативном журнале 1991.- 16Y24.
33. Субботин А.А. Лакокрасочные материалы и их применение.1963, No6.- c.18-21.
34. Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловое масло.- М.: Лесная промышленность, 1964.- 576 с.
35. Резина, содержащая смесь сложных эфиров смоляных кислот. Rubber compositions containing a mixture of alkyl asters of rosin acid: Пат. 5021492 США, МКИ с08 L 217/00/ Sandstrom Paul H., Wideman Lawson G.; The Goodyear Tire and Rubber Co.,- No601101; Заявл. 22.10.90; Опубл. 4.06.91; НКИ 524/274. Цитировано в реферативном журнале 1992.- 16Y22П.
36. Производные смоляных кислот, содержащие амидные группы. Amide linked rosin asid derivatives: Пат. 4996295 США, МКИ С 09 F 1/04/ Wideman Lawson G.; The Goodyear Tire and Rubber Co., Akron, Ohio.- No411972; Заявл. 25.09.89; Опубл. 26.02.91. Цитировано в реферативном журнале 1992.- 19Y23.
37. Испытание новых экономических повысителей клейкости в резинах для производства автокамер./ Т.И.Рыжова // Производство и использование эластомеров.- 1991.- No3.- с.30-34.
38. Тютюнников Б.Н. Химия жиров.- М.: Пищевая промышленность, 1974.- 446 с.
39. Исследование процесса глубокой переработки жирных кислот таллового масла. /Г.И.Кошель, В.И.Бычков, В.В.Соловьев // Тез. III международной конференции “Наукоемкие химические технологии”. Тверь, 11-15.09.95.- с.47-48.
40. //Коллоидный журнал.- 1957.- No3.- с.367-383.
41. Поддубный
42. Могилевич М.М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования.-Л.: Химия, 1977.- 176 с.

1. В работе использовали диметиловые эфиры дикарбоновой кислоты с С36 углеродными атомами. [↑](#footnote-ref-1)
2. В работе использовали пентаэритритовый эфир подсолнечного масла. [↑](#footnote-ref-2)
3. Следует отметить, что во всех отечественных каучуках общего назначения после полимеризации остается до 1% жирных кислот и/или мыл этих кислот [18]. [↑](#footnote-ref-3)
4. \* - цены приведены на февраль 1999 года по данным ЯШЗ [↑](#footnote-ref-4)
5. \*- цены приведены на февраль 1999 года по данным ЯШЗ [↑](#footnote-ref-5)