

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Хіміко-технологічний факультет
Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

«На правах рукопису»

УДК 678.84

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри ХТКМ

[підпис] В.А. Свідерський

«16» 05 2018р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

спеціальність

161-Хімічні технології та інженерія

на тему „Вплив пероксидного вуглекислого агента на властивості
кремнійорганічних цукі“

Виконав (-ла) студент (-ка) II курсу, групи Х17 - 61м

Мендера Ана Раманівна
(прізвище, ім'я, по батькові)

[підпис]
(підпис)

Науковий керівник

доцент, к.т.н Мелоник Л.І.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

[підпис]
(підпис)

Рецензент

директор, кандидат хім. наук Іременко В.Е.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

[підпис]
(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент [підпис] / Мендера А.Р.

Київ - 2018 року

561 П.М.

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Хіміко-технологічний факультет
Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо - науковою програмою

Спеціальність 161-Хімічні технології та інженерія

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ХТКМ

В.А. Свідерський
В.А. Свідерський
“23” 04 2018 р

ЗАВДАННЯ
НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

Шендери Анкі Романівни
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації *„Вплив пероксидного вулкамізуючого агенту на
власнівості кремнієсторосітливих гуми“*
Науковий керівник дисертації *Мельник Любов Іванівна, доктор, к.т.н.*
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “23” 04 2018 року № 1208-С

2. Термін подання студентом дисертації *16.05.2018*

3. Об'єкт дослідження *силоксанові гумові суміші з різними вулкамізуючими
агентами*

4. Предмет дослідження *залежність фізико-механічних властивостей
силоксанових гумових сумішей від висісту та типу вулкамізуючого
агента*

5. Перелік питань, які потрібно розробити *вивчити властивості пероксид-
них вулкамізуючих агентів; вивчити вплив пероксидних вулкамізуючих
агентів на фізико-механічні характеристики неалюмінієвих
силоксанових гумових сумішей; розробити способи сумішей на основі
силоксанового гумового сумішу з різними видами вулкамізуючого агента;
дослідити їх вплив на фізико-механічні властивості
розроблених композицій.*

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу мета і задачі дослідження, вибір шкеласанового каучуку, вибір вулкаційних агентів, тв структурної формула, розробка рецептур, вимірювання твердості за Шором А, коефіцієнта порозастійності за власним методом відновлення, відносної залишкової деформації, умовної міцності при розтяг, відносного пороблення при розриві, зміни відносного пороблення після термічного старіння

7. Орієнтовний перелік публікацій Шендера А.Р. «Вплив органічних прокислів на основі власнівості силіконових гум. // XI Міжнародна науково-практична веб-конференція „Композитні матеріали“ 2018. С. 46-47

8. Дата видачі завдання 01.10.16

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
	<u>Одержання завдання</u>	<u>31.09.2017</u>	
	<u>Розробка плану виконання дисертац. роботи</u>	<u>10.10.2017</u>	
	<u>Аналіз сучасного стану питання</u>	<u>01.11.2017</u>	
	<u>Вибір об'єктів і методів дослідження</u>	<u>05.11.2017</u>	
	<u>Розробка рецептур умовних сумішей</u>	<u>10.11.2017</u>	
	<u>Отримання дослідних зразків</u>	<u>11.11.2017</u>	
	<u>Дослідження впливу керисів на механ. кауч.</u>	<u>01.12.2017</u>	
	<u>Дослідження впливу керисів на мехови. каучуки</u>	<u>24.12.2017</u>	
	<u>Проведення фізико-хімічних випробувань</u>	<u>05.03.2018</u>	
	<u>Аналіз отриманих результатів</u>	<u>01.05.2018</u>	
	<u>Оформлення пружителі до дисертац. роб.</u>	<u>05.05.2018</u>	
	<u>Нормоконтроль</u>	<u>15.05.2018</u>	<u>А.Р.Ш.</u>

Студент

[Підпис]
(підпис)

А.Р. Шендера
(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

[Підпис]
(підпис)

М.І. Мельник
(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Дисертаційна робота на тему: «Вплив пероксидного вулканізуючого агенту на властивості кремнійорганічних гум»: с, 10 рисунків, 20 таблиць, 1 додаток, 36 джерел.

Об'єкт дослідження: силоксанові гумові суміші з різними вулканізуючими агентами.

Мета роботи: розробити склади гумових сумішей на основі силоксанового каучуку з різними марками вулканізуючих агентів та вивчити вплив пероксидів на процес зшивання та фізико-механічні властивості силоксанових каучуків.

В роботі проведено аналіз існуючих силоксанових гумових композицій, дослідження ринку органічних пероксидів, також було проведено аналіз існуючих інгредієнтів. На основі цих даних було складено загальну рецептуру, обрано каучук, наповнювач, термостабілізатор та органічні пероксиди.

Досягнуто створення гум з оптимальними фізико-механічними показниками на основі різних видів пероксидів.

СИЛОКСАНОВІ КАУЧУКИ, ОРГАНІЧНІ ПЕРОКСИДИ, ВУЛКАНІЗАЦІЯ, СИЛІКОН, ГУМОВА СУМІШ

ABSTRACT

Explanatory note to the master's thesis entitled: "The influence of organic peroxides on silicone rubber properties": pages, 10 figures, 20 tables, 1 application, 36 sources.

The object of the study is to determine influence if organic peroxides on silicone rubber properties.

The aim of the study is to find suitable ingredients for rubber compound based on silicone rubber cured with organic peroxides and to determine an influence of organic peroxides on physicochemical properties of cured rubber.

The analysis of existing silicone compounds, ingredients and market was held. As a result, we got new rubber compounds based on the different types of organic peroxides, which satisfy the technical requirements. Also the influence of organic peroxides on the properties of silicone rubber were analyzed.

**SILICONE RUBBER, ORGANIC PEROXIDES, SILICONE, RUBBER
COMPOUND**

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	6
1.1 Взаємозв'язок будови та властивостей силоксанових еластомерів	8
1.2 Вплив різних інгредієнтів на властивості силоксанових каучуків.....	13
1.3 Вулканізація силоксанових каучуків.....	14
1.4 Використання органічних пероксидів при вулканізації силоксанових каучуків	16
1.4.1 Переваги та недоліки органічних пероксидів	16
1.4.2 Вибір пероксиду в залежності від часу напіврозпаду та активності	17
1.5 Основні властивості силоксанових гум.....	21
1.6 Сфери застосування кремнійорганічних гум.....	Ошибка! Закладка не определена.
2 ОБЛАДНАННЯ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	28
2.1 Матеріали для проведення досліджень	28
2.2 Методи дослідження фізико-механічних показників композиційного матеріалу	33
2.2.1 Визначення твердості	34
2.2.2 Визначення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення на 20%.....	37
2.2.3 Дослідження морозостійкості.....	38
2.2.4 Метод визначення пружноміцнісних властивостей при розтязі	39
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	42
3.1 Визначення твердості за Шором А	44
3.2 Визначення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення на 20%.....	46
3.3 Визначення пружноміцнісних властивостей	50
3.4 Дослідження стійкості до термічного старіння	54
ВИСНОВКИ.....	57
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	59
ДОДАТКИ	

ВСТУП

Актуальність теми. Силоксанові еластомери уже давно та міцно закріпилися в сучасних галузях промисловості та науки як технічно важливі матеріали. Вони стали незамінними у цілому ряді областей і володіють властивостями, які вигідно відрізняють їх від органічних типів еластомерів. Саме несхожість їх на традиційні типи каучуків та гум робить їх чудовим об'єктом для досліджень.

Різноманітність напрямків їх застосування забезпечують термічна стійкість, працездатність в інтервалі температур від -90 до $+270$, атмосферостійкість, стійкість до дії кисню, нетоксичність та біологічна інертність, гарні електроізоляційні властивості.

Аналіз літературних і патентних даних показав, що можливості поліпшення властивостей силоксанових еластомерів за рахунок модифікації полімерної основи або вуглеводневої обрамлення головного ланцюга вже багато в чому вичерпані. У зв'язку з цим важлива роль у створенні нових матеріалів належить наповнювачам та різноманітним модифікуючим добавкам, а також правильному підбору агенту вулканізації. Така дорога спрямованої зміни властивостей є найбільш економічною і прийнятною для існуючого промислового виробництва. Тому актуальним завданням даної роботи є дослідження впливу різних наповнювачів і зшиваючих агентів на властивості силоксанових гумових сумішей, що дозволить істотно поліпшити якість і розширити асортимент продукції, що випускається і, відповідно, задовольнити потреби нафтохімічної, автомобільної, електротехнічної, кабельної та інших галузей промисловості.

Мета і задачі дослідження: розширити асортимент силоксанових гум за рахунок використання різних типів зшиваючих агентів.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

1. вивчити властивості пероксидних вулканізуючих агентів з метою їх використання в силоксанових композиціях;
2. вивчити вплив вулканізуючих агентів на фізико-механічні характеристики ненаповнених силоксанових каучуків;
3. розробити склади гумових сумішей на основі силоксанового каучуку з різними марками вулканізуючого агенту;
4. дослідити вплив обраних пероксидних вулканізуючих агентів на фізико-механічні властивості розроблених композицій;

Об'єкт дослідження – силоксанові гумові суміші з різними вулканізуючими агентами.

Предмет дослідження – залежність фізико-механічних властивостей силоксанових гумових сумішей від вмісту та типу вулканізуючого агенту.

Методи дослідження. Використовували комплекс фізико-механічних методів аналізу, стандартизованих для гумових сумішей, зокрема дослідження проводилося за такими показниками: твердість за Шором А, відносна залишкова деформація при статичній деформації стиснення на 20%, морозостійкість, термічне старіння, пружноміцнісні властивості при розтязі.

Апробація результатів дослідження. Основні результати та положення магістерської дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на XI Міжнародній науково-технічній web-конференції «Композиційні» матеріали (Київ, 2018).

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

За міжнародною класифікацією в даний час випускаються три основних типи силіконових гум: НТВ (тверді гуми високотемпературної вулканізації), РТВ (резини кімнатної вулканізації), LSR (рідкі силіконові гуми високотемпературної вулканізації).

НТВ – гуми на основі високомолекулярних полідиметилсилоксанів, поліметилфенілсилоксанів, метилтрифторпропілсилоксанів або їх сополімерів, що містять метилвінілсилоксигрупи в полімерному ланцюзі. Для ціленаправленого регулювання експлуатаційних властивостей, згадані вище каучуки, можуть також модифікуватися введенням дифеніл-, метил (2-ціаноетил) - та інших диорганосилоксанових ланок. Як правило, вулканізація здійснюється за перекисним (органічними перекисами) або аддиційним (метилгідридсилоксанами в присутності платинового каталізатора) механізмами.

Зшивка силіконових гум НТВ (High Temperature Vulcanization) органічними перекисами проводиться при температурах вище 120 °С за рахунок розпаду перекису на активні радикали, які сприяють утворенню хімічних зв'язків між ланцюгами полісилоксана. Як правило, вулканізація проводиться по двоступеневому механізму. На першій стадії проводиться первинна вулканізація при температурі 120-150 °С протягом 10-15 хв. На другому етапі проводиться остаточна вулканізація матеріалу та видалення летких продуктів розпаду перекису з гуми. Вона проводиться прогрівом матеріалу протягом 4 годин при температурі 200 °С.

Зшивка за аддиційним механізмом відбувається за рахунок взаємодії Si-H групи зшиваючого реагенту з вінільними групами каучуку в присутності платинового каталізатора. У більшості випадків процес вулканізації проводиться в одній стадії при температурі 120-150 °С.

Високі фізико-механічні властивості силоксанових гум не можуть бути досягнуті тільки за рахунок хімічних зв'язків, що утворюються між силоксановими ланцюгами (для ненаповнених вулканізованих гум міцність на розрив становить 0,5-0,8 МПа). Суттєве збільшення міцності вулканізаторів силіконових гум (до 12 МПа) досягається при введенні, наприклад, кремнеземного наповнювача, який утворює міцні фізичні зв'язки з полімерними ланцюгами поліорганосилоксану.

RTV (Room Temperature Vulcanization) – гуми на основі рідких полідиметилсилоксанів, поліметилфенілсилоксанів, метилтрифторпропілсилоксанів або їх співполімерів з кінцевими гідроксильними або вінільними групами. Вулканізацію гум здійснюють за поліконденсаційним або аддиційним механізмом. Виділяють два основних типи RTV:

RTV1 – однокомпонентні композиції (герметики), які надходять до споживача в готовому вигляді в захищеній від упаковки вологи, так як вони містять зшиваючий реагент. Ці композиції отверджуються під дією вологи повітря.

RTV2 – двокомпонентні композиції (компаунди), які поступають до споживача у вигляді двох компонентів - основи й зшиваючого агенту. Ці композиції отверджуються після змішування компонентів як в повітрі, так і без доступу повітря.

LSR – гуми (Liquid Silicone Rubber) на основі рідких полідиметилсилоксанів, метилтрифторпропілсілоксанів або їх співполімерів із кінцевими вінільними групами. Вулканізацію гуми здійснюють за аддиційним механізмом. Особливістю цих двокомпонентних гум є високошвидкісне твердіння при високих температурах. Вони поступають до споживача у вигляді двох компонентів - основи й зшиваючого агенту. Ці композиції використовуються в високопродуктивних литтєвих машинах й отверджуються тільки після змішування компонентів як у повітрі, так і без доступу повітря [1].

Незалежно від типу гуми, на властивості вулканізаторів визначальний вплив має силоксановий каучук і зміцнюючий наповнювач. Змінюючи молекулярну масу полімеру, вводячи спеціальні функціональні групи в основний ланцюг, можна отримати матеріал, що володіє специфічними фізичними та хімічними властивостями.

1.1 Взаємозв'язок будови та властивостей силоксанових еластомерів

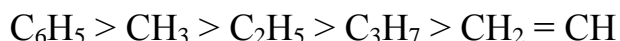
Враховуючи унікальні властивості силоксанових еластомерів, можна сказати, що вони мають дуже широкий спектр застосування в найрізноманітніших галузях. Головний ланцюг полісилоксанів складається з розташованих по черзі атомів кисню і кремнію, що має органічне обрамлення. Така молекулярна структура, що об'єднує структурні особливості силікатних матеріалів й органічних сполук, у більшій мірі й визначає основні властивості силоксанових еластомерів. Матеріали на основі силоксанових еластомерів мають термічну стійкість, мають супротив до дії низьких температур й атмосферних чинників. Звичайна температура експлуатації кремнійорганічних гум дорівнює 180°C , але короткочасно вони можуть використовуватись і при більших температурах [2]. Їм властиві високі діелектричні показники, які зберігаються навіть при підвищених температурах і вологості. Доведено, що властивості кремнійорганічних гум менше залежать від температури, ніж властивості органічних. Вони залишаються пружними й при низьких температурах (приблизно до мінус 60°C). Тим не менш, розроблені деякі види, що зберігають пружність і до мінус 90°C . При температурі мінус 30°C поступово збільшується твердість еластомерів, залишкова деформація та зменшується подовження. Вони стійкі до старіння під впливом атмосферних факторів (80 % від початкових значень механічних характеристик зберігається при експлуатації протягом одного року) [3]. У повністю довулканізованій гумі не ростуть мікроорганізми, гриби, бактерії, пліснява.

Зв'язок Si - O є одним з найбільш міцних зв'язків, які утворює кремній. Енергія зв'язку, за даними різних джерел, оцінюється величинами від 370 до

490 кДж/моль. Енергія зв'язку С - С в звичайних карболанцюгових полімерах дорівнює близько 246 кДж/моль [4]. Різниця електронегативності кисню і кремнію визначає загальну полярність ланцюга, що має на 50% іонний характер. Велика енергія та полярний характер зв'язку Si - O, дипольний момент якої впливає на стабільність органічних груп, пов'язаних з кремнієм, зумовлюють високу стійкість головного ланцюга макромолекули до впливу тепла і кисню. Основний ланцюг полісилоксанів деструктує тільки при дуже високих температурах, від 300 °С і вище. Великий дипольний момент силоксанової ланки призводить до значного зменшення дипольного моменту зв'язку С - Н в органічному фрагменті, тому органічні групи також витримують дію високих температур. При термоокисленні кисень безпосередньо не взаємодіє з силоксановим ланцюгом.

Термоокислювальна деструкція йде за рахунок окислення й відриву бічних органічних груп обрамлення силоксанового ланцюга, утворення й накопичення в полімері активних гідроксильних груп, які, у свою чергу, ініціюють деструкцію силоксанового ланцюга по гетеролітичному механізму, з наступним зшиванням ланцюгів силоксановими зв'язками [5]. Велике значення енергії зв'язку між атомами в головному ланцюзі, стійкість органічних груп, пов'язаних із кремнієм, відсутність ненасичених зв'язків у ланцюзі зумовлюють високу термостійкість полісилоксанів при температурах, які викликають розкладання більшості органічних матеріалів. Введення ароматичних груп призводить до збільшення термостійкості полісилоксанів у присутності кисню. Початок окислення в них спостерігається при температурах на 60-140 °С вище, ніж у диметилсилоксанового каучуку (СКТ)[6]. Висловлено припущення, що підвищена термоокислювальна стабільність фенілвмісних полімерів обумовлена інгібуючою дією фенільних груп на окислення алкільних груп, більш високою стійкістю до окислення С₆Н₅-груп в порівнянні з СН₃ - групами, просторовими труднощами, створюваними об'ємними фенільними групами, для додаткового зшивання полімерних ланцюгів. Таким чином, термоокислювальна стійкість

полідіорганосілоксанів зменшується в наступному ряду заступників у атома кремнію:



Для структури полісилоксану характерна спіралеподібна форма молекул, так як бічні органічні групи з просторових причин не можуть бути розташовані в одній площині з головним ланцюгом і тому силоксанові ланки розгорнуті під деяким кутом. Полярний характер силоксанового зв'язку в ланцюзі та великий обсяг замісників в атома кремнію обумовлюють дуже слабку міжмолекулярну взаємодію. Безпосередньо ланцюги дуже рухливі внаслідок легкості обертання атомів, що можливо, у першу чергу, завдяки великим валентним кутам кисню, пов'язаного з атомами кремнію. Величина валентного кута кисню, на думку різних авторів, становить 130 – 160 °[7]. Він значно більше валентного кута ефірного кисню в органічних полімерах (109 °). За даними досліджень ІК-спектрів силоксанів, ця конфігурація не є жорсткою. Нуклеофільність атома кисню в силоксанах набагато менше, ніж в структуроподібних з'єднаннях вуглецю, а атоми кремнію не виявляють в силоксанах виражені електроноакцепторні властивості [8].

Висока сегментарна рухливість силоксанових ланцюгів і слабка міжмолекулярна взаємодія є причиною низьких температур кристалізації й склування, що забезпечують збереження гнучкості полімеру при знижених температурах. Якщо ланцюг і втрачає еластичність (наприклад, у полідиметилсилоксану при температурі близько мінус 120 °С), рух метильних груп спостерігається навіть при мінус 196 °С [9]. Рухливість силоксанових ланцюгів не змінюється при заміщенні метильних груп вінільні, зростає при заміні їх атомами водню й сильно зменшується при введенні в полімер фенільних груп. Введення фенільних і фторовмісних замісників приводить до підвищення температури склування ($T_{\text{скл}}$). Так, полісилоксан, що містить 99% (мол.) MePhSiO - ланок має $T_{\text{скл}}$, що дорівнює мінус 36 °С, у той час як у диметилсилоксанового каучуку температура склування складає мінус 123 °С.

Сополімери, які містять етильні ланки, мають більш низьку $T_{\text{скл}}$, а гомополімер, що містить 100% етильних ланок, має $T_{\text{скл}}$, що дорівнює мінус 141°C. Однак, морозостійкість силоксанових еластомерів лімітується не склуванням, а процесом кристалізації. Найбільш ефективно придушення кристалізації цих каучуків досягається шляхом введення модифікуючих фенільних і етильних ланок, що забезпечує найбільшу морозостійкість вулканізаторів. Обертання фенольних груп в метилфеніл- і дифенілсилоксанах при низьких температурах загальмоване. При отриманні гум їх вводять у ланцюг, головним чином, у якості стеричного фактора, що перешкоджає кристалізації полімеру, з метою підвищення морозостійкості. Утворення кристалічної структури у диметилсилоксанових полімерів відбувається при -67 °С. Полімер, що містить 8% (мол.) PhMeSiO - ланок повільно кристалізується при мінус 78°C, а при вмісті 10% (мол.) Ph₂SiO – ланок каучук не кристалізується взагалі. Це сприяє тому, що силоксанові еластомери зберігають еластичність і гнучкість при температурах до мінус 100 °С, при якій органічні полімери стають крихкими [10].

Слабка міжмолекулярна взаємодія в поєднанні з високою гнучкістю силоксанових ланцюгів, крім позитивного ефекту, має і негативну сторону - низькі показники міцності ненаповнених вулканізаторів полісилоксанів. Наприклад, лінійний полідиметилсилоксан з молекулярною масою 300000, яка для більшості органічних полімерів достатня для отримання гарних фізико-механічних властивостей, поводить себе подібно в'язкої маси без будь-якого опору деформації, а полімер із молекулярною масою 1000000 кришиться. Цікаві й рідкісні властивості показують полісилоксани в залежності від температури. У нормальних умовах спіралеподібні молекули згорнуті в клубки. При нагріванні, коли кінетична енергія ланцюгів зростає, замість очікуваного послаблення міжмолекулярної взаємодії та зменшення в'язкості, відбувається лише незначна її зміна в порівняно широкому інтервалі температур. Зменшення в'язкості, обумовлене розкручуванням і розпрямленням ланцюгів при підвищенні температури, компенсується

посиленням міжмолекулярної взаємодії завдяки взаємному зближенню молекул. Цим же пояснюється, імовірно, значно менше падіння міцності силоксанових гум при підвищенні температури в порівнянні з іншими гумами [11],[12].

Спіралеподібна структура з великою концентрацією алкільних груп на зовнішній стороні ланцюга забезпечує повну відсутність адгезії силоксанів майже до всіх матеріалів. Силоксани є одними з найкращих гідрофобізуючих агентів. Низький поверхневий натяг забезпечує їм хорошу об'ємну стисливість. Фізичні характеристики зв'язків Si - O і Si - C визначають їх хімічні властивості. Так, полярність і велика енергія силоксанового зв'язку ускладнюють його гомолітичне розщеплення з утворенням вільних радикалів Si - O \cdot і Si \cdot [13]. Таке розщеплення не відбувається ні при УФ-опроміненні, ні при дії на них атомарного азоту, ні при деструкції полідиметилсилоксанів під дією ультразвуку, тоді як інші зв'язки в аналогічних умовах легко розщеплюються на радикали. Навпаки, в реакціях гетеролітичного розщеплення угруповання Si-O-Si набагато реакційноздатніше зв'язку C-C й угруповання C-O-C. Силоксани розщеплюються галогенідами металів, гідроокисами, амідами, руйнуються в концентрованих кислотах і лугах [7].

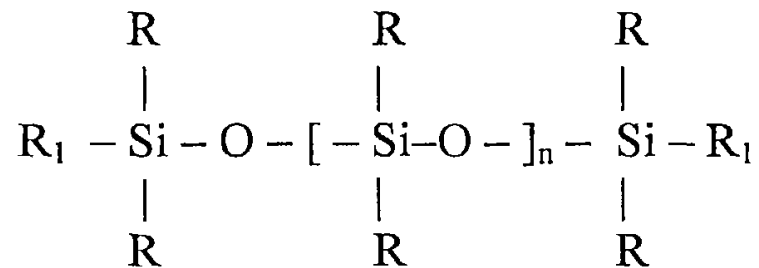
Крім перерахованих властивостей, силоксани володіють ще цілим рядом позитивних властивостей, обумовлених їх структурою: гарні електроізоляційні властивості в широкому інтервалі температур від мінус 80 до плюс 250 °C, атмосферостійкість, стійкість до опромінення, впливу озону й різних хімічних реагентів, задовільна маслостійкість, хімічна інертність, несумісність з іншими матеріалами, біологічна інертність, гідрофобність.

Завдяки цим цінним властивостям силікони застосовуються в найрізноманітніших областях. Їх особливість полягає саме в тому, що будь-який виріб відрізняється такою комбінацією властивостей, якою не володіє ніякий інший відомий матеріал. Виняткові переваги силоксанових еластомерів призвели до того, що вони, незважаючи на більш високу вартість у порівнянні з органічними каучуками, знаходять широке застосування в електротехніці,

машинобудуванні, енергетиці, радіоелектроніці, будівництві, харчовій, хімічній промисловості, медицині й багатьох інших галузях. Останні роки характеризуються розширенням використання цих матеріалів, і, мабуть, немає жодної галузі промисловості, де б не використовувалися вироби з силоксанових еластомерів [14], [15].

1.2 Вплив різних інгредієнтів на властивості силоксанових каучуків

Силоксанові каучуки різних типів представляють собою полісилоксани загальної формули:



R - органічний радикал, наприклад: CH₃-, CH₂ = CH-, C₆H₅- і т.д.

R₁ - кінцеві гідроксильні або органічні групи.

Окремі типи силоксанового каучуку розрізняються між собою природою і кількістю органічних груп - R, пов'язаних з кремнієм, які по-різному впливають на властивості силіконової гуми. Найпростіші представники - полідиметилсилоксани - використовуються лише в окремих випадках для експлуатації в інтервалі температур від мінус 60 до плюс 180 °С. Решта силоксанових каучуків є модифікаціями полідиметилсилоксана, отриманими шляхом заміни або частини метильних груп в атомів кремнію, або силоксанових ланок у полімерному ланцюзі іншими групами.

В основному, у промисловому виробництві застосовується полідиметилметилвінілсилоксановий каучук (СКТВ), призначений для отримання гум з низькою залишковою деформацією і гарною термостійкістю, для приготування сажонаповнених провідних сумішей [20]. При заміні

частини метильних груп в органічному обрамленні на фенільні підвищується морозостійкість силоксанових каучуків, на трифторпропільні або ціаналкільні – поліпшується стійкість каучуку до розчинників. Поліборсилоксани призначені для отримання клеючих та самозклеювальних виробів.

Силіконові каучуки, на відміну від інших органічних каучуків, не поставляються для переробки у вигляді ненаповнених сумішей. Вулканізати ненаповнених силоксанових каучуків володіють низькими фізико-механічними показниками, що пов'язано зі слабкою міжмолекулярною взаємодією та великою сегментальною рухливістю молекул полімеру. Так, межа міцності при розтягуванні складає всього 2-5 кгс/см². На основі силоксанового каучуку готуються різні гумові суміші, що розрізняються за в'язкістю, способом переробки й кінцевими властивостями вулканізаців.

До складу силоксанових гумових сумішей входять наступні інгредієнти: вулканізуючі агенти, наповнювачі, стабілізатори (антиструктуруючі добавки) і речовини, що додають специфічні властивості силоксановим еластомерам. Всі компоненти гумових сумішей повинні бути нейтральними й не виділяти в процесі виготовлення й експлуатації гум продуктів кислотного або лужного характеру, які сприяють деструкції полісилоксанових ланцюгів при підвищених температурах через нестійкості силоксанових зв'язків до іонних реагентів [12].

1.3 Вулканізація силоксанових каучуків

Вулканізація силоксанових каучуків не може бути здійснена звичайною для каучуків загального призначення сіркою в поєднанні з органічними прискорювачами. Ці вулканізуючі агенти можуть бути використані тільки для полісилоксанів з великим числом ненасичених вінільних груп (2-5%). Такі гуми відрізняються невисокою термостійкістю та практично не використовуються в промисловості. Найбільше застосування для вулканізації силоксанових каучуків знайшли органічні перекиси, які використовуються при підвищених температурах. Вибір заснований на тому, що перекиси досить

стабільні в силоксанових гумових сумішах при кімнатній температурі й легко розпадаються на радикали при температурах вулканізації.

Вулканізація силоксанових каучуків під впливом органічних перекисів йде за рахунок дегідрування бічних радикалів з наступним зшиванням молекулярних ланцюгів двовуглецевими містками. Залишки перекису або перекисних радикалів не входять до складу поперечних зв'язків у силоксановому каучуці, на відміну від сірки, яка входить до складу поперечних зв'язків в органічних каучуках. Це має велике значення, так як стійкість до підвищених температур силоксанового каучуку залежить від того, наскільки зведено до мінімуму число атомів вуглецю в поперечному зв'язку між молекулами полімеру [16]. Тип використовуваного перекису впливає на властивості готових вулканізаторів і в значній мірі визначає режими виготовлення гумових сумішей і вулканізації виробів. У якості органічних перекисів для вулканізації силоксанових гумових сумішей використовуються перекис 2,4-дихлорбензоїла, перекис дикуміла, трет-бутилпербензоат, 2,5-диметил-2,5-дитретбутилпероксигексан, перекис бензоїлу, ди-третбутилпероксиізопропілбензол і деякі інші [17], [18].

Вулканізація силоксанового каучуку зазвичай проводиться в дві стадії: попередня вулканізація, яка може відбуватися як під тиском, так і без нього, і подальша вулканізація в гарячому повітрі, здійснювана без застосування тиску. На першій стадії відбувається утворення вільних радикалів в результаті термічної дисоціації органічної перекису й взаємодія вільних радикалів перекису з органічними бічними групами силоксанового полімеру. Введення більш реакційноздатних вінільних бічних груп до полісилоксанового ланцюга помітно збільшує ефективність перекисних вільних радикалів при вулканізації й дозволяє зменшити кількість перекису, необхідне для отримання гуми з оптимальними властивостями. Температура вулканізації й тривалість спричиняють сильний вплив на швидкість цього процесу. Шукані умови вулканізації визначаються температурою термічного розкладання перекису й використовуваним видом вулканізації. Перша стадія вулканізації може бути

здійснена в пресі, паровому котлі або при безперервному подаванні гарячого повітря або гострої пари. Після вулканізації одним із способів сирий силоксановий каучук перетворюється на високоеластичний матеріал, проте в гумі залишаються леткі продукти, що утворилися при розкладанні перекису й низькомолекулярні фракції полімеру, які повинні бути видалені з виробу. Для їх видалення проводять додаткову термообробку при температурі 200 °С, тривалість якої визначається видом використовуваної перекису й розмірами виробів. Крім цього, при подальшій вулканізації забезпечується оптимальний рівень фізико-механічних властивостей вулканізаторів [19].

1.4 Використання органічних пероксидів при вулканізації силоксанових каучуків

На сьогоднішній день для вулканізації силоксанових каучуків поширено використання як платинових, так і органічних перекисів. Вони відрізняються за хімічною будовою, тому кінцевий продукт буде мати різні властивості. Розглядаючи доцільність використання того чи іншого типу каталізатора необхідно розглянути як позитивні, так і негативні сторони.

1.4.1 Переваги та недоліки органічних пероксидів

Якщо говорити про вулканізацію за допомогою платинового каталізатора, то позитивними сторонами будуть:

- вироби мають більшу прозорість, менш мутні;
- талькування не обов'язкове;
- загалом гарні фізичні властивості, особливо міцність на розрив;
- вважається більш чистим, переважно застосовується в харчовій та медичній промисловостях.

Негативні фактори:

- Висока ціна;
- складніше в переробці – потрібна відносно висока температура для проведення вулканізації;

- короткий термін зберігання – після змішування суміш має дуже короткий термін зберігання, що призводить до збільшення кількості відходів.

У випадку з органічними пероксидами позитивними факторами можна назвати:

- легкість обробки – потрібна нижча температура для вулканізації силікону;
- досить великий час зберігання гумових сумішей, що дозволяє роботи заготовки на майбутнє;
дешева сировина, що в свою чергу робить ціни досить низькими;
- використовуються досить давно, тому існує багато стандартів та систем тестування.

До негативних сторін відносяться:

- менша прозорість виробів, ніж при використанні платинових каталізаторів, зазвичай кінцеві продукти напівпрозорі;
- потреба в талькуванні через можливість склеювання, особливо при виробництві пластин та листів.

Враховуючи вказані вище недоліки та переваги, можна дійти висновку, що платинові каталізатори залишаються досить вузькозастосовними у певних специфічних сферах. Органічні перекиси залишаються лідерами по застосуванню, враховуючи ціну, простоту переробки та гарні фізико-механічні характеристики отриманих вулканізватів. Тим не менш, не дивлячись на те, що цей тип пероксидів застосовується давно, їх дослідження досі є актуальним.

1.4.2 Вибір пероксиду в залежності від часу напіврозпаду та активності

Зазвичай основною причиною для вибору певного пероксиду є його активність та очікувана температура вулканізації. Активність, а тим самим й температура вулканізації визначається «часом напіврозпаду» пероксиду. Він

виражає час при заданій температурі, що є необхідним для розкладу половини наявного пероксиду. Зазвичай представляється як температура, при якій період напіврозпаду буде складати 0,1 год., 1 год. та 10 год. Наприклад, для 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексану час напіврозпаду складає 1 год при температурі 142 ° С. Температура вулканізації для такого пероксиду складає близько 175 ° С. Якщо ж при переробці необхідно уникнути передчасного вивільнення пероксиду, існує, так звана, «температура безпечної переробки», що нижче за температуру напіврозпаду. Для даного пероксиду це 135 ° С. З іншої сторони, протягом вулканізації, для того щоб не чекати декілька таких «часів напіврозпаду» зазвичай температура вулканізації виставляється на 30 ° С більше, ніж при температурі одногодинного часу напіврозпаду. Приклади механізму радикальної реакції протягом вулканізації показані в [21], [22].

Вулканізація викликає виникнення побічних продуктів, як наслідок розкладу пероксидів. Тому необхідно проводити післявулканізаційну термічну обробку для повного видалення небажаних летких компонентів. Параметри технологічного режиму повністю залежать від часу напіврозпаду використаного пероксиду. Декомпозиція є термочутливим процесом і, відповідно, реакція зшивання проходить з різними швидкостями. Ступінь зшивання пропорційна до концентрації агенту вулканізації. При збільшенні кількості зшиваючого агенту, щільність зшивання також збільшується [23], [24]. Ступінь зшивання впливає на твердість, абсолютне подовження та інші властивості [25].

Жанг та ін.[26] дослідили, що щільність зшивання натуральної гуми зменшується зі збільшенням температури вулканізації. Оптимальний час вулканізації зменшується зі збільшенням температури вулканізації. Як наслідок меншої щільності зшивання показники залишаються на нижньому рівні. Також час вулканізації зменшується у кореляції зі збільшенням кількості пероксиду [23].

Значно менше інформації про вплив органічних зшиваючих агентів на поведінку силіконових еластомерів при вулканізації. Невелика кількість даних може бути представлена виробником певного продукту, але там не буде інформації щодо впливу доданого зшиваючого агента. Тому у даному дослідженні силіконовий каучук був змішаний з трьома органічними пероксидами, що типово застосовуються в промисловості.

Рекомендовані кількості зшиваючих агентів та час їх напіврозпаду представлені в таблицях 1.1 та 1.2 відповідно [27].

Таблиця 1. 1 – Рекомендовані кількості зшиваючих агентів

№	Хімічна формула	Абревіатура	Рекомендована температура зшивання, ° С	Рекомендована кількість, м.ч. на 100 м. ч. каучука
1	ди(2,4-дихлорбензоїлу)пероксид	DCIBP	90	1,1-2,3
2	2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан	DMTB	175	-

Таблиця 1. 2 – Час напіврозпаду ди(2,4-дихлорбензоїлу)пероксиду та 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексану

№	Зшиваючий агент	Час напіврозпаду 1 год., ° С	Час напіврозпаду 0,1 год., ° С
1.	ди(2,4-дихлорбензоїлу) пероксид	65	80
2.	2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан	147	172

Було досліджено час напіврозпаду, як функцію від різних температур вулканізації [28]. Диацилпероксиди мали значно менший час напіврозпаду, ніж диалкилпероксиди. Як результат, швидкість може бути набагато більша при тій самій температурі вулканізації. Дані представлені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 – Час напіврозпаду пероксидів

T, ° C	DCIBP, c	DMTB, c
180	0	106
170	0	256
160	1	645
150	2	1697
140	4	4677
130	8	13560
120	19	41499
110	45	134640
100	117	465269
90	318	1721439

Цікавість також представляє питання яка кількість вулканізуючого агенту залишилася після певного часу термічної обробки. Інформація щодо цього представлена в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 – Концентрація пероксидів у визначений час при температурі вулканізації 150 ° C

Час, c	DCIBP, м.ч. на 100 м.ч. каучука	DMTB, м.ч. на 100 м.ч. каучука
ТС90	0	0,22
600	0	0,35
1200	0	0,28

ТС 90 – це час, що необхідний для досягнення 90 % від максимально можливого отвердження.

У випадку диалкилпероксида, не до кінця розкладений пероксид залишається в полімері після 1200 секунд при температурі 150 °С. Диацилпероксид за цей час повністю розклався. Тому можна сказати, що в цьому випадку процес був закінчений.

1.5 Основні властивості силоксанових гум

Багато з того, що було сказано про основні властивості силоксанових полімерів в зв'язку зі структурою, відноситься і до властивостей вулканізаторів, тобто силіконової гуми. Завдяки спіралевидній формі ланцюга і вільному обертанню метильних груп, полісилоксани мають великий молярний об'єм, що позначається на їх стисливості, паро- та газопроникності.

Через слабкі міжмолекулярні сили в структурі полімерів не утворюються фізичні вузли зв'язку, які забезпечували б каучукоподібну поведінку в невулканізованому стані, як це спостерігається у інших синтетичних еластомерів. В'язкість силоксанового каучуку майже не залежить від температури, полісилоксани з молекулярною масою 600000 поведуться як в'язкотекуча маса. Навіть у присутності наповнювачів силіконові гуми володіють пластичними властивостями, що істотно полегшує їх переробку та формування. Для приготування гумових сумішей зазвичай використовують високомолекулярні силоксанові полімери з молекулярною вагою 450000-720000. Зниження молекулярної ваги погіршує механічні властивості гум, підвищення призводить до погіршення оброблюваності.

Гуми на основі силоксанових каучуків мають низьку в порівнянні з гумами на основі органічних каучуків механічну міцність. Опір розриву навіть у високоміцних силоксанових гум не перевищує 10-12 МПа при відносному подовженні 800 %. Серйозним недоліком є їх низький опір роздиру (7-25 кгс/см²). Основна перевага силоксанових гум - можливість експлуатації їх при високих і низьких температурах. У той час як гуми з карболанцюгових каучуків руйнуються вже при температурі вище 150 °С, вулканізати на основі

силоксанових каучуків зберігають працездатність протягом сотень і тисяч годин при 200 °С і вище і, крім того, мають здатність зберігати еластичність і механічні властивості при температурах до мінус 80 °С.

Поряд з високою тепло- і морозостійкістю силоксанові гуми володіють гарними електроізоляційними властивостями в широкому діапазоні температур, атмосферостійкістю, стійкістю до опромінення, дії озону, гідрофобністю, хімічною та біологічною інертністю. Завдяки цим цінним властивостям силоксанові гуми, незважаючи на високу вартість, знаходять застосування в різноманітних областях. Їх особливість полягає саме в тому, що будь-який виріб відрізняється такою комбінацією властивостей, якою не володіють їх органічні аналоги.

1.6 Сфери застосування силіконових гум

Силіконові гуми володіють рядом властивостей, що дозволяють використовувати їх навіть у таких умовах, де застосування традиційних еластомерів неприпустиме. Вироби з силіконових гум зберігають свою еластичність до 100 °С, а працездатність до 250 °С. Вони стійкі до дії морської та прісної води (у т. ч. киплячої), розчинів солей, спиртів, фенолів, мінеральних масел та палив, слабких кислот та лугів, перекису водню, а також озону, що особливо важливо для електротехнічної промисловості. Силіконові гуми стійкі до низького тиску (вакууму), впливу радіації, електричним полям і т. д. При температурах вище 100 °С вони показують кращі показники, ніж традиційні еластомери. Навіть при згорянні ізоляції з силіконової гуми залишається непроводящий шар SiO₂, завдяки чому забезпечується більш надійний захист електроніки.

Силіконові гуми володіють низькою адгезією, тому їх використовують для розкатки клейових шарів, виготовлення форм, покриттів транспортерів та валів, по яким переміщуються липкі деталі, наприклад у текстильній промисловості. У скляній промисловості по роликах силіконової гуми рухаються гарячі заготовки.

Фізіологічна інертність та відсутність токсичності силіконової гуми використовується в медицині та харчовій промисловості. Для медицини великою перевагою є те, що силіконову гуму можна стерелізувати гарячим повітрям (до 135°C).

Більшість силіконових гум практично не залежать від температури. Їх властивості, на відміну від традиційних каучуків, не змінюються під дією світла та повітря. При зберіганні у воді відмічаються лише незначні зміни діелектричних властивостей.

Завдяки цим властивостям можливості застосування силіконових гум надзвичайно різноманітні та охоплюють усі галузі промисловості.

Якщо повернутися до термостійкості силіконових гум, то звичайна температура їх експлуатації може складати до 200°C , допускаються короточасні підвищення температури до 250°C .

Нижче наведено очікуваний термін експлуатації силіконових гум при різних температурах:

- 120°C приблизно 10-20 років;
- 150°C приблизно 5-10 років;
- 200°C приблизно 2-5 років;
- 250°C визначається місяцями;
- $250\text{-}300^{\circ}\text{C}$ визначається тижнями;
- $300\text{-}350^{\circ}\text{C}$ приблизно доба.

Говорячи про виготовлення термостійких гум із силіконових гумових сумішей, крім складу суміші мають велике значення умови другої стадії вулканізації. Зазвичай вона проводиться в термостатах з подачею повітря при температурі приблизно на 25°C вище очікуваної температури експлуатації виробів, але не нижче $180\text{-}200^{\circ}\text{C}$.

Слід відмітити лише один серйозний недолік силіконових гум: їх недостатня стійкість при тепловому старінні в закритих системах при відсутності повітря або в середовищі перегрітої води або пари. При цьому утворюються пори, зменшується твердість, знижується міцність,

підвищується відносна залишкова деформація, спостерігається пом'якшення гуми.

У зв'язку з цим, рекомендується знаходити такі конструктивні рішення, які б дозволяли хоча б частині поверхонь виробів із силіконової гуми входити в контакт з повітрям.

Також можливо подовжити термін експлуатації силіконових гум шляхом проведення другої стадії вулканізації при температурах, перевищуючих очікувану температуру експлуатації на 50°C .

Якщо розглядати атмосферостійкість, то вироби з силіконової гуми у порівнянні з виробами інших еластомерів мають неперевершену атмосферостійкість. Тривалий вплив дощу, снігу, льоду, озону, УФ-випромінювання не викликають змін поверхні, наприклад, розтріскування навіть під дією механічних напруг.

Також слід відмітити антиадгезійні властивості силіконової гуми. Вона проявляє цю здатність по відношенню до цілого ряду матеріалів. Навіть при високій температурі силіконова гума не прилипає до інших матеріалів та не залишає відбитків. Цю властивість силіконової гуми з успіхом використовують у виробництві конвеєрних стрічок, призначених для транспортування клейких матеріалів, обгумованих валків, форм для виготовлення шоколадних плиток та цукерок. В еластичних формах із силіконових гум можна відливати вироби цілого ряду заливочних пластичних мас, наприклад, акрилових, епоксидних або поліефірних смол.

Говорячи про токсичність, то силіконова гума – хімічно інертний продукт без неприємного запаху та смаку, не токсична. Вона не містить сірку і при проведенні другої стадії вулканізації не містить леткі речовини, які б могли при контакті з іншими матеріалами залишати сліди чи викликати корозію.

Враховуючи перелічені вище переваги, силіконові гуми використовуються у цілому ряді галузей: автомобільна, кабельна, електротехнічна промисловості, вироби для контакту з їжею та водою,

медичні, фармацевтичні, гігієнічні вироби та товари для дітей, технічні вироби.

У автомобільній промисловості силіконова гума використовується для виготовлення прокладок, ущільнювачів, амортизуючих та ізолюючих з'єднань в:

- автомобільних двигунах;
- органах управління автомобілем;
- електрообладнанні;
- електронних приладах;
- салоні автомобіля.

При цьому виділяють такі характерні властивості:

- стійкість до дії масел, антифризів, ультрафіолету;
- стійкість до температурних коливань;
- низька залишкова деформація;
- зносостійкість;
- висока механічна міцність;
- висока еластичність при понижених температурах.

У кабельній промисловості силіконова гума використовується при виготовленні: електричних кабелів для промислового обладнання, електропобутових приладів, приладів контролю, що працюють в агресивних середовищах, галогенних ламп, атомних станцій і т. ін.

Характерні особливості кабельних силіконових гум:

- термостійкість та стійкість до термічного старіння;
- стійкість до горіння;
- здатність до утворення стійкого керамічного покриття при горінні;
- висока та рівномірна швидкість екструзії;
- довгий строк експлуатації;

Характерні властивості ізоляторних силіконових гум:

- високі діелектричні характеристики;
- гарна гідрофобність;

- гарні механічні характеристики;
- довгий строк експлуатації.

Структура силіконових гум досить проста, вони не містять ні органічних стабілізаторів, пластифікаторів, добавок. «Чиста» хімія силіконових гум дозволяє широко використовувати їх у виробництві прокладок та щільнювачів, що контактують з харчовими продуктами (кавоварки, міксери, мікрохвильові печі і т. ін.).

Характерними властивостями при цьому є:

- відсутність запаху та смаку;
- гігієнічність;
- стійкість до холодної та киплячої води;
- водо- та пило- відштовхувальні властивості;
- термостійкість;
- зносостійкість;
- безпечність в експлуатації.

Комбінація високих механічних характеристик з «чистою» хімічною структурою силіконових гум дозволяє їх використовувати у виробництві гами виробів медичного призначення:

- трубки дренажні для діалізу та переливання крові;
- зонди медичні;
- катетери;
- протези та імпланти;
- анастезувальні маски;
- іграшки для дітей.

Унікальні властивості силіконових гум знаходять широке застосування в техніці та промисловості там, де вироби працюють в «жорстких» умовах:

- ущільнювачі будь-якого типу;
- втулки, вилки, патрони, клапани, пробки;
- амортизатори;

- вали та ролики для фотокопій, ксерокопій, у виробництві текстилю, пластмас, паперу, скла, керамічній та деревообробній промисловостях;
- шланги, трубки, профілі;
- листові матеріали.

2 ОБЛАДНАННЯ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Матеріали для проведення досліджень

При виборі об'єктів та методів досліджень необхідно виходити, перш за все, із практичних міркувань щодо розвитку технології виробництва та підвищення рівня властивостей силоксанових еластомерів.

Зразки силіконової гуми були виготовлені на основі силоксанового каучуку Wacker Elastosil R 401/60 (країна-виробник – Німеччина). Вибір матеріалу був заснований на його універсальності. Elastosil R 401/60 може використовуватися при виготовленні формованих виробів, а також для виробництва ущільнювачів, листів, труб, а також профілів. Після вулканізації отримані вироби можуть використовуватись навіть у харчовій промисловості. Вулканізати показують унікальну комбінацію характеристик. Була відмічена їх гнучкість, висока прозорість та механічні властивості. Каучук може бути забарвлений пігментами та має гарні технологічні властивості. Він представляє собою прозору в'язку субстанцію, густина якої при 20 °С становить 1,15 г/см³.

У процесі вулканізації силоксанового каучуку високої густини рекомендується використовувати такі види органічних пероксидів: ди(2,4-дихлорбензоїлу)пероксид та 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан. Молекулярні структури вказаних вище речовин представлені на рисунках 2.1 та 2.2 відповідно.

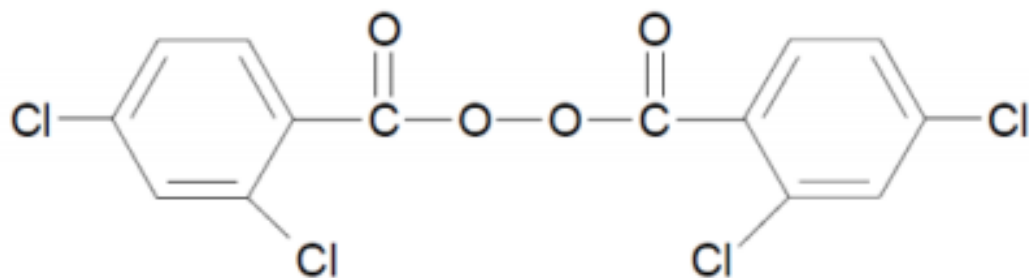


Рисунок 2.1 – Ди(2,4дихлорбензоїлу)пероксид

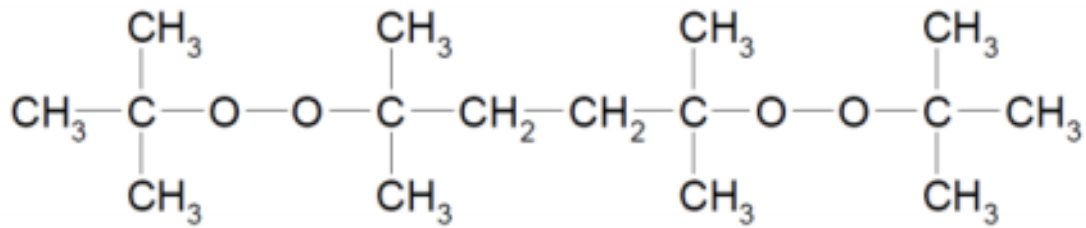


Рисунок 2.2 – 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан

Ненаповнені зразки силоксанового каучуку Elastosil R 401/60 при вулканізації з перекисами марок PEROXAN BD-Paste 50 SI (ди(2,4-дихлорбензоїлу) пероксид (50% паста у силіконовій олії) та PEROXAN НХ-45 SP (2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан (45% паста в силоксановому каучуці) виробництва Німеччини набувають властивостей, які представлені в таблицях 2.1 та 2.2.

Таблиця 2.1 – Фізико-механічні характеристики ненаповнених силоксанових каучуків, вулканізованих за допомогою PEROXAN BD-Paste 50 SI

	Типові основні характеристики	Метод оцінки	Показники
1.	Твердість за Шором А	DIN 53505	61
2.	Межа міцності при розтягуванні	DIN 53504 S1 / ISO 37	11 Н/мм ²
3.	Подовження при розриві	DIN 53504 S 1	440 %
4.	Міцність на роздир	ASTM D 624 B	24 Н/мм
5.	Еластичність по відскоку	DIN 53512	57%
6.	Залишкова деформація стиску	DIN ISO 815-B (22 h / 175 °C)	31%

Таблиця 2.2 – Фізико-механічні характеристики ненаповнених силіконових каучуків, вулканізованих за допомогою PEROXAN HX-45 SP

	Типові основні характеристики	Метод оцінки	Показники
1.	Твердість за Шором А	DIN 53505	62
2.	Межа міцності при розтягуванні	DIN 53504 S1 / ISO 37	11 Н/мм ²
3.	Подовження при розриві	DIN 53504 S 1	530%
4.	Міцність на роздир	ASTM D 624 B	26 Н/мм
5.	Еластичність по відскоку	DIN 53512	56%
6.	Залишкова деформація стиску	DIN ISO 815-B (22 h / 175 °C)	16%

Як відомо, кожному типу агенту вулканізації має відповідати певний режим термічної обробки. Рекомендовані час та температуру вулканізації представлено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Рекомендовані умови вулканізації для органічних перекисів

	Тип перекису	Умови вулканізації	Умови додаткової термічної обробки
1.	PEROXAN BD-Paste 50 SI, ди(2,4дихлорбензоїлу) пероксид	10 хв x 135 ⁰ C	4 год x 200 ⁰ C
2.	PEROXAN HX-45 SP (2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан – 45	15 хв x 165 ⁰ C	4 год x 200 ⁰ C

Окрім вказаних вище перексидів для виробництва зразків був використаний ди(2, 4дихлорбензоїлу) пероксид в полідиметилсілоксані (ПМС-50) українського виробника ООО «Хемос», Запоріжжя.

Силіконова олія ПМС-50 – це середньов'язка рідина, що містить лінійні нереакційноздатні полідиметилсилоксани, що складаються з послідовних атомів кремнію та кисню, а вільні валентні зв'язки насичені метильними групами. В'язкість ПМС-50 складає 50 сСт. Структура полідиметилсилоксанів показана на рис. 2.3.

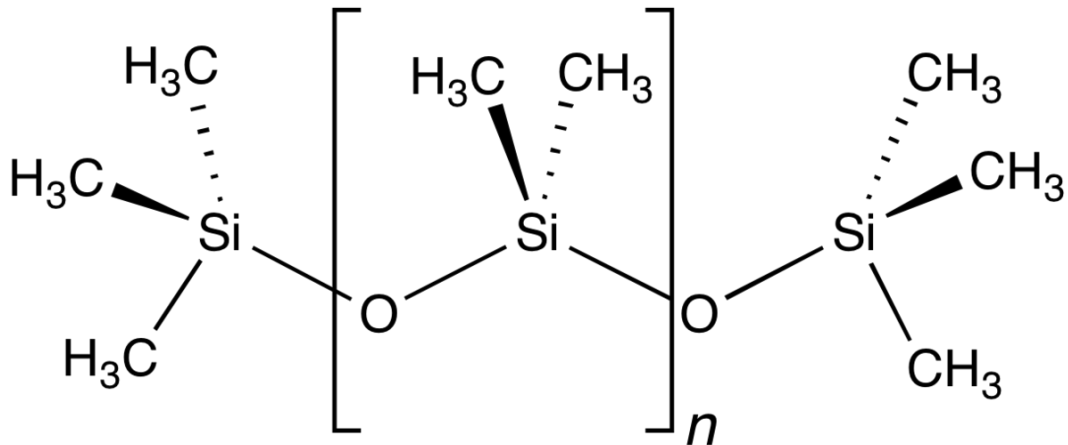


Рисунок 2.3 – Молекулярна структура полідиметилсилоксану

До переваг даної силіконової олії відносяться:

- Незначна зміна фізичних властивостей у широкому діапазоні температур, працездатність від мінус 40⁰ С до 200⁰ С;
- Відмінна гідрофобність
- Гарні діелектричні властивості в широкому діапазоні температур та частот
- Низький поверхневий натяг – швидко зволожує чисті поверхні, надаючи гідрофобність та підвищуючи розщеплення
- При в'язкості більше 10 сСт демонструє також стабільність, стійкість до окислення, дуже низький тиск парів та високу температуру спалаху
- Низький рівень токсичності
- Переважно без запаху
- Розчиняється у широкому діапазоні розчинників
- Немасляниста та непрогораєма

Характеристики ПМС-50: криштально прозора рідина; густина при 25 ° С складає 0,96-0,97; температура застигання мінус 40 ° С, температура кристалізації мінус 70 ° С; вміст летких компонентів при 50 ° С – 0,3%.

Порівняння технічних характеристик трьох вказаних вище перексидів представлено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Порівняння технічних характеристик перексидів

Показники	ди(2,4дихлор-бензоїлу)пероксид, Україна	PEROXAN BD-Paste 50 SI, Німеччина	PEROXAN HX-45 SP , Німеччина
Зовнішній вигляд	Однорідна пастоподібна маса	Однорідна пастоподібна маса	Однорідна смолоподібна маса
Колір	Білий, жовтуватий	Білий	Прозорий
Запах	Слабкий специфічний	Без запаху	Різкий, яскраво виражений
Масова доля активної речовини, %	50	50	45
Масова доля летких речовин, %	1,0	2,0	5,0
Призначення	Застосовується для вулканізації виробів гарячим повітрям та методом пресування	Застосовується для вулканізації виробів гарячим повітрям	Застосовується для вулканізації виробів формовим методом

Однією з функціональних добавок для підвищення термостійкості в силіконовій композиції був використаний термостабілізатор КСС SH-0008В (країна-виробник – Східна Корея).

Додавання термостабілізатора не тільки значно подовжує термін роботи виробу при підвищених температурах зі збереженням початкових властивостей, а й полегшує процес переробки, підвищуючи стійкість до перевулканізації. Крім цього, у продукції з'являється стійкість до втрати кольору та механічних властивостей. Зазвичай на 100 м. ч. гумової суміші

додається 0,5-10 м. ч. термостабілізатора. Загалом, у якості термостабілізаторів можуть використовуватися оксиди перехідних металів (наприклад, заліза) або спеціальні види сажі.

У якості наповнювача був обраний діоксид титану українського виробництва марки SUMTITAN від ПАО «Сумхімпром». Він представляє собою високодисперсний білий порошок. Деякі фізико-хімічні показники даного матеріалу представлені в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 – Фізико-хімічні показники діоксиду титану SUMTITAN

№	Найменування показників та одиниць виміру	Показники
1.	Діоксид титану, м. ч, %, не менше	94
2.	Леткі часточки, м. ч, %, не менше	0,5
3.	Водорозчинні речовини, м. ч, %, не більше	0,2
4.	pH водної суспензії	6,5-8,0
5.	Маслоємність, г на 100г продукту, макс.	25
6.	Розмір часток, мкм, макс.	0,4

Завдяки своїм властивостям, діоксид титану може бути застосований у великій варіації галузей. Якщо в лако-фарбовій промисловості він використовується як пігмент, адже володіє відмінними забарвлювальними властивостями, то при виготовленні пластичних мас і гум виступає в ролі наповнювача. Він забезпечує стійкість до дії ультрафіолету, зміни умов зовнішнього середовища, захист від агресивних факторів середовища. Однією з причин, чому діоксид титану набув такої популярності є його нетоксичність.

2.2 Методи дослідження фізико-механічних показників композиційного матеріалу

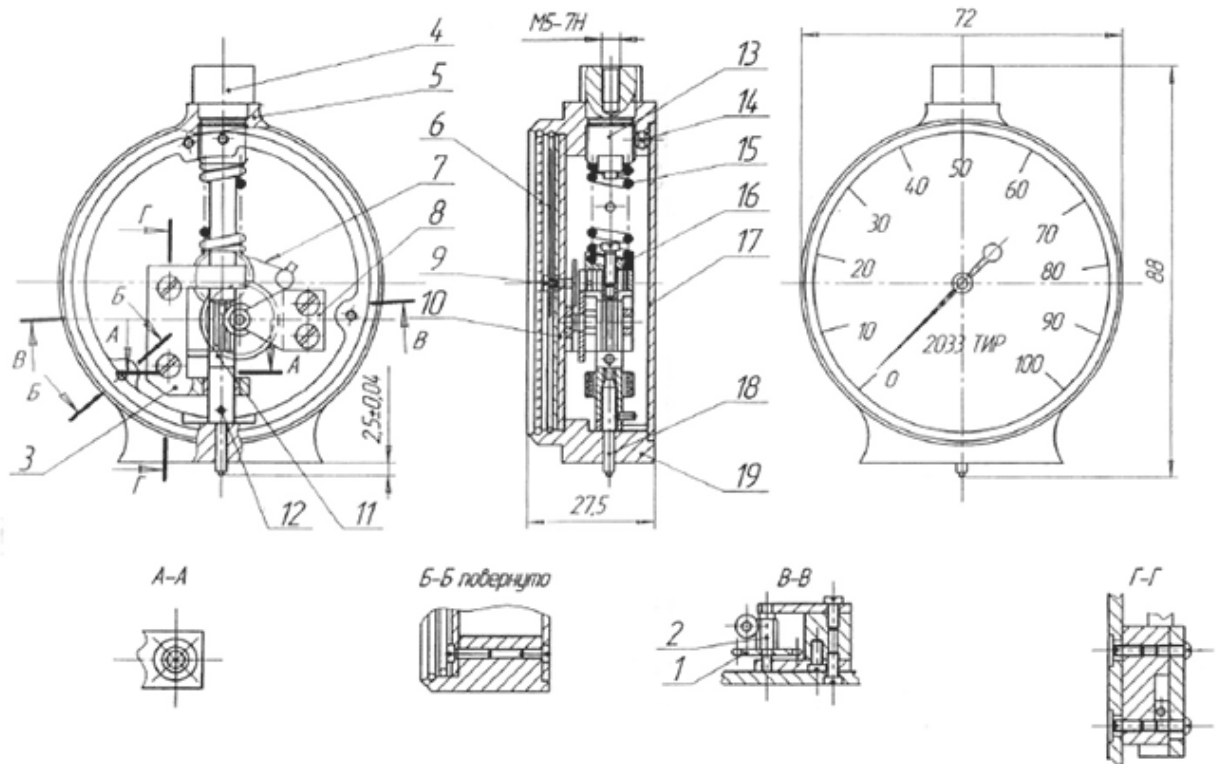
Контроль фізичних та механічних властивостей, що можуть залежати від багатьох факторів – починаючи від якості інгредієнтів та складу композиції, закінчуючи умовами та видом обробки – є важливим етапом виробництва.

2.2.1 Визначення твердості

Твердість за Шором – це метод вимірювання твердості матеріалів. Може використовуватися при вимірюванні твердості еластомерів, пластмас, каучуків і т. ін.

Метод заснований на вимірюванні початкової глибини втискання, глибини втискання після певних проміжків часу, або ж усе разом. Він вважається емпіричним, так як не можна сказати, що існують точні залежності між твердістю та іншими фундаментальними властивостями випробовуваного матеріалу. Для приладів, що вимірюють твердість – дюрометрів – існує декілька шкал, які використовуються у залежності від матеріалу. Для еластомерів зазвичай обирають тип А, як для більш м'яких матеріалів.

У експериментальній частині для визначення твердості отриманих зразків у відповідності до ГОСТ 263-75 [31] використовувався «Переносний пристрій для вимірювання твердості за Шором А 2033 ТИР», виготовлений 10.04.1981р. Принцип дії пристрою заснований на введенні сталюгого індентора в зразок при повному контакті вимірювальної площадки зі зразком. Переміщення індентора відраховується на шкалі пристрою. Чим вище твердість, тим менше його введення в зразок, більше його переміщення та вище значення твердості. Пристрій призначений для роботи в лабораторних приміщеннях при температурі від $+10^{\circ}\text{C}$ до $+35^{\circ}\text{C}$ та вологості $(65\pm 15)\%$. Схема пристрою 2033 ТИР показана на рисунку 2.4.



1 - колесо зубчасте; 2 - трибка; 3 - кронштейн; 4 - головка; 5 - корпус; 6 - стрілка; 7 - пружина спіральна; 8 - кронштейн; 9 - трибка центральна; 10 - плата; 11 - рейка; 12 - гвинт зажимний; 13 - гвинт регулювальний; 14 - гвинт стопорний; 15 - пружина стиску; 16 - опора; 14 - кришка; 18 - індентор; 19 - опорна поверхня

Рис. 2.4 – Схема пристрою для вимірювання твердості за Шором А 2033 ТИР

Пристрій складається з корпусу 5 та механізму виміру сили та деформації. Механізм монтується на платі 10 та кріплять її до корпусу трьома гвинтами. Через нижній отвір в корпусі 5 проходить індентор 18, який вкручують у різьбовий отвір рейки 11 та закріплюють у даному положенні гвинтом 12.

Рейка 11 переміщується в шарикових напрямних кронштейна 3. У верхній частині рейки закріплена опора 16, на гвинтову частину якої накинута та опирається пружина стиску 15. Верхній кінець пружини 15 опирається на торець регулювального гвинта 13.

При переміщенні рейки 11 повертається трибка 2 з зубчастим колесом 1 та трибка 9 з насадженою на її кінець стрілкою 6. У корпус 5 вкручена головка 4, яка служить для натискання на пристрій при вимірюванні твердості.

При натисканні пристрою на випробовувану поверхню індентор 18 через рейку 11 та опору 16 передає опір матеріалу на пружину 15 та деформує її. Переміщення індентора передається через рейку 11 та зубчасту передачу на стрілку пристрою, яка переміщується на певний кут, виражений на шкалі одиницями твердості. При переміщенні індентора до рівня опорної поверхні пристрою стрілка повертається на 280° , що відповідає 100 поділкам шкали пристрою.

Для проведення випробування необхідно:

- Після вулканізації витримати зразки у відповідності до ГОСТ 269-66 [32].
- Перед випробуванням зразки мають кондиціонуватися при температурі $(23 \pm 2)^{\circ} \text{C}$ не менше однієї години, при цьому вони мають бути захищені від дії прямих сонячних променів.
- Температура випробування повинна дорівнювати $(23 \pm 2)^{\circ} \text{C}$. Товщину зразка вимірюють округлюючи результат до цілого значення.
- Зразок помістити на рівну горизонтальну поверхню. Твердомір встановлюють на зразок без поштовхів та ударів в перпендикулярному положенні так, щоб опорна поверхня площадки дотикалася до зразка.

Відлік значення твердості проводять за шкалою приладу після закінчення 3 с з моменту притиснення приладу до зразка. Для зразків, у яких спостерігається подальше виразне занурення ідентора, показник відраховують після закінчення (15 ± 1) с, що обумовлюють в нормативно-технічній документації на гуми, гумові вироби та методи їх випробувань. Твердість вимірюють не менше, ніж у трьох точках у різних місцях кожного зразка. За результат випробування приймають середнє арифметичне всіх вимірювань, округлене до цілого числа. Допустиме відхилення кожного вимірювання від

середнього арифметичного значення не повинно перевищувати ± 3 одиниці.

Не можна порівнювати результати, отримані при випробуванні:

- зразків, виготовлених різними способами;
- зразків різної товщини;
- зразків, що складаються з різного числа шарів;
- зразків і виробів при відліку показника через 3 і 15 с.

2.2.2 Визначення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення на 20%

Визначення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення 20% протягом 24 годин при температурі 70°C проводять за ГОСТ 9.029, метод Б[33].

Відносну залишкову деформацію стиснення (С) у відсотках з точністю до 0,01 обчислюють за формулою:

$$C = \frac{h_0 - h}{h_0 - h_6} \cdot 100, \quad (2.1)$$

де h_0 - висота зразку до випробувань, мм;

h - висота зразку після «відпочинку», мм;

h_6 - висота обмежувача, мм.

Зразки перед випробуванням витримують не менше 3 год при 23 ± 2 °С.

Вимірюють товщиноміром висоту центральній частині зразка з точністю до 0,01 мм при температурі (23 ± 2) °С. Зразки не повинні відрізнятись між собою по висоті більш ніж на 0,2 мм.

Поміщають зразки і обмежувачі між пластинами струбцин і піддають зразки деформації стиснення, затягуючи болти до зіткнення з обмежувачами. При цьому зразки не повинні стикатися один з одним і з обмежувачами.

За результат випробувань приймають середнє арифметичне значення відносної залишкової деформації всіх випробуваних зразків, що обчислюється з точністю до 0,1. Допустиме граничне відхилення від середнього значення

$\pm 5\%$. Якщо абсолютне значення відхилення від середнього перевищує вказані межі, випробування повторюють на подвійній кількості зразків.

2.2.3 Дослідження морозостійкості

Найоптимальнішим варіантом визначення морозостійкості є ГОСТ 13808 [34].

Дослідження проводять при температурі мінус 50 °С. Використовують зразки у формі циліндра висотою $(10,0 \pm 0,2)$ мм.

Зразки вулканізують в прес-формі з діаметром гнізд $(10,0 \pm 0,2)$ мм. Час витримки зразків між вулканізацією та випробуванням - за ГОСТ 269-66 [32]. Зразки очищають від задирок і кондиціонують при (23 ± 2) °С не менше 3 год. Кріостат охолоджують до температури випробування за допомогою спирту і охолоджуючого агента. Рівень спирту повинен бути не менше ніж на 25 мм вище зразка. Зразок поміщають між опорою і стискаючими майданчиками охолодженого приладу і вимірюють його первісну висоту h_0 . Випробування проводять при деформації стиску зразка 20 ± 2 %, що відповідає висоті стисненого зразка h_1 . Стискають зразок до висоти h_1 , потім частина приладу зі стисненим зразком занурюють в кріостат, підготовлений до роботи, і після досягнення в ньому заданої температури випробування витримують при цій температурі $5,0 \pm 0,5$ хв.

Коефіцієнт морозостійкості по еластичному відновленню після стиску (K_B) обчислюють за формулою:

$$K_B = \frac{(h_2 - h_1)}{(h_0 - h_1)} \quad (2.2)$$

де h_0 - висота зразка до стиснення, мм;

h_1 - висота стиснутого зразка, мм;

h_2 - висота зразка після відновлення, мм.

За результат випробування приймають середнє арифметичне показників усіх випробуваних зразків, округлене до другого десяткового знаку.

2.2.4 Метод визначення пружноміцнісних властивостей при розтязі

Даний метод випробувань використовується у відповідності до ГОСТ 270-75 [35].

Відбір зразків відбувається таким чином:

- Зразки для випробувань повинні мати форму лопатки або кільця;
- Типи та розміри зразків двосторонніх лопаток повинні відповідати кресленню (рисунок 2.5) та таблиці 2.6;

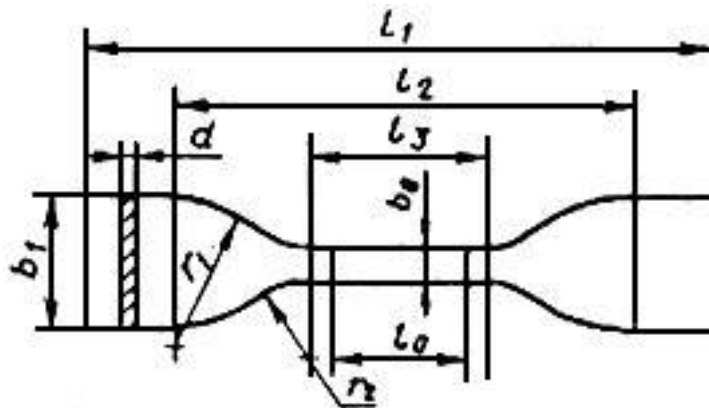


Рис. 2.5 – Параметри вирубленої двосторонньої лопатки

Таблиця 2.6 – Типи зразків

Розмір	Тип зразка					
	I	II	III	IV	V	VI
- загальна довжина, не менше	115	110	75	55	115	35
- ширина широкої частини	25,0±1,0	25,0±1,0	12,5±1,0	9,0±1,0	25,0±1,0	6,0±0,5
- довжина вузької частини	33,0±1,0	30,0±1,0	25,0±1,0	12,5±1,0	60,0±1,0	12,0±0,5
- ширина вузької частини	6,0	3,0	4,0±0,1	2,0±0,1	6,0	2,0±0,1
- відстань між лініями, що визначають	80±5	80±5	50±3	33±3	103±5	21±2

положення більшого радіуса						
- малий радіус	14,0±1,0	14,0±1,0	8,0±0,1	7,0±0,5	14,0±1,0	3,0±0,1
- великий радіус	25,0±1,0	20,0±1,0	12,5±1,0	9,0±1,0	25,0±1,0	3,0±0,1
- відстань між мітками	25,0±1,0	25,0±1,0	20,0±1,0	10,0±1,0	50,0±1,0	10,0±1,0
- товщина	1,0±0,2 або 2,0±0,2					

Розміри зразків, крім товщини, визначаються розмірами штанцевих ножів і після вирубки не контролюються. Зразки готових виробів не можуть мати товщину більше 3 мм.

- Зразки вирубають з вулканізованих пластин товщиною (1,0±0,2) мм або (2,0±0,2) мм ножами;
- Різниця між максимальною та мінімальною шириною ножа в межах вузької частини не повинна перевищувати 0,05 мм;
- Різниця між максимальною та мінімальною товщиною зразка у вузькій частині не повинна перевищувати 0,1 мм;
- На вузьку частину зразка наносять паралельні мітки для вимірювання подовження. Мітки у вигляді ліній наносять штампом з шириною кромки не більше 0,5 мм.

Щодо апаратури висуваються такі вимоги:

- Машина для випробувань повинна забезпечувати вимірювання сили при заданих подовженнях та в момент розриву з похибкою виміру при прямому ході не більше ±1 % від вимірюваної сили, починаючи від 0,2 до найбільшого граничного значення кожного діапазону вимірювання;
- Хід активного захвату не менше 1000 мм;
- Швидкість руху активного захвату (500±50) та (1000±50) мм/хв;
- Вимірювання відстані між мітками та захватами при розтязі зразка пристроєм з ціною поділки шкали не більше 1 мм або градуйованим в процентах відносного подовження;

- Зажими для зразків лопаток повинні забезпечувати надійне закріплення зразку по установочним міткам при рівномірному тиску по всій його ширині.

Для підготовки до випробувань зразки після вулканізації витримують відповідно до вимог ГОСТ 269. Товщину зразків заміряють товщиноміром відповідно до ГОСТ 11358 [36] з номінованим вимірюваним зусиллям, ціною поділки шкали 0,01 мм та діаметром вимірювальної площадки не більше 16 мм.

Для експериментального дослідження зразків використовувалася розривна машина «РМІ-250», що була випущена 01.01.1975 р.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

На основі описаних вище матеріалів було складено рецептури для подальших досліджень.

Інгредієнти для гумової суміші на основі PEROXAN HX-45 SP представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Рецептури гумових сумішей з PEROXAN HX-45 SP

№	Інгредієнт, м. ч.	Зразок	Зразок	Зразок	Зразок	Зразок	Зразок
		№1	№2	№3	№4	№5	№6
1.	Силоксановий каучук	100	100	100	100	100	100
2.	Діоксид титану	6	6	6	6	6	6
3.	Термостабілізатор	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
4.	Агент вулканізації	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6

Інгредієнти для гумової суміші на основі PEROXAN BD-Paste 50 SI представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Рецептури гумових сумішей з PEROXAN BD-Paste 50 SI

№	Інгредієнт, м. ч.	Зразок	Зразок	Зразок	Зразок	Зразок	Зразок
		№7	№8	№9	№10	№11	№12
1.	Силоксановий каучук	100	100	100	100	100	100
2.	Діоксид титану	6	6	6	6	6	6
3.	Термостабілізатор	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
4.	Агент вулканізації	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6

Інгредієнти для силоксанової гумової суміші на основі пасти ди(2,4дихлорбензоїлу)пероксиду українського виробництва представлені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Рецептури гумових сумішей з ди(2,4дихлорбензоїлу)пероксидом

№	Інгредієнт, м. ч.	Зразок №13	Зразок №14	Зразок №15	Зразок №16	Зразок №17	Зразок №18
1.	Силоксановий каучук	100	100	100	100	100	100
2.	Діоксид титану	6	6	6	6	6	6
3.	Термостабілізатор	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
4.	Агент вулканізації	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6

Для кожної з розроблених рецептур були отримані зразки силіконової гуми. Приготування гумової суміші відбувалося на лабораторних вальцях ЛБ 320 160/160, що відповідають ГОСТ 14333 шляхом почергового введення необхідних інгредієнтів. Технологічний режим виготовлення гумової суміші представлений у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Технологічний режим приготування гумової суміші

№	Порядок введення інгредієнтів	Час операції	Час змішування
1.	Силоксановий каучук	3	0
2.	Діоксид титану	7	10
3.	Термостабілізатор	5	15
4.	Агент вулканізації	5	20

Від міри диспергування інгредієнтів в каучуці залежать фізико-механічні показники гумових сумішей. Перед змішуванням необхідно було нарізати

каучук на менші шматочки для полегшення переробки та провести пластифікацію на прогрітих до температури близько 40°C вальцях. Таким чином вдається покращити взаємодію каучуку з іншими інгредієнтами гумової суміші.

При змішуванні дотримуються не тільки певних указаних у рецептурі пропорцій, а й почерговості вводу складників. Вулканізатори зазвичай вводять останніми [40]. Після вводу кожного інгредієнта необхідно гомогенізувати суміш. Не допускаються комочки, нерівномірний розподіл наповнювача. Для кожної стадії приготування гумової суміші відводиться певний час, за який вдається досягнути необхідного результату.

Загальний час приготування гумової суміші по заданій рецептурі становив 20 хвилин, після чого додатково проводилося відлежування суміші протягом 24 годин.

Для проведення випробувань методом пресування виготовлялися пластинки при режимі 120°C протягом 20 хв. Підготовка зразків до фізико-механічних випробувань відбувалася у відповідності до ГОСТ 270-75.

3.1 Визначення твердості за Шором А

При визначенні твердості за Шором А використовувався переносний пристрій 2033 ТИР. Отримані результати відповідали нормам технічних показників. Дані випробувань експериментальних зразків силіксованої гумової суміші представлені в таблиці 3.5, графічне відображення закономірностей для кожного зразка представлене на рисунку 3.1.

Таблиця 3.5 - Експериментальні результати визначення твердості зразків за Шором А

Перекис	Номер зразку	Норма технічних показників	Фактична твердість
PEROXAN HX-45 SP, Німеччина	1	58-70	67
	2		64
	3		60
	4		59
	5		56
	6		55
PEROXAN BD-Paste 50 SI, Німеччина	7		61
	8		62
	9		64
	10		63
	11		63
	12		65
ди(2,4-дихлорбензоїлу) пероксид, Україна	13		60
	14		64
	15		66
	16		63
	17		65
	18		65

Враховуючи отримані результати, можна сказати, що збільшення кількості зшиваючого агенту PEROXAN HX-45 SP призводить до зменшення твердості вулканізату, мінімальне дозування в 0,6 м. ч. на 100 м. ч. каучуку залишається оптимальним.

Поведінка PEROXAN BD-Paste 50 SI та українського ди(2,4-дихлорбензоїлу)пероксиду досить схожа, так, збільшуючи дозування агенту

вулканізації до 1 м. ч. на 100 м. ч. каучуку в обох випадках спостерігається підвищення твердості, після чого, з подальшим збільшенням, вона йде на спад, але піднімається при дозуванні 1,6 м.ч. на 100 м. ч. каучуку.

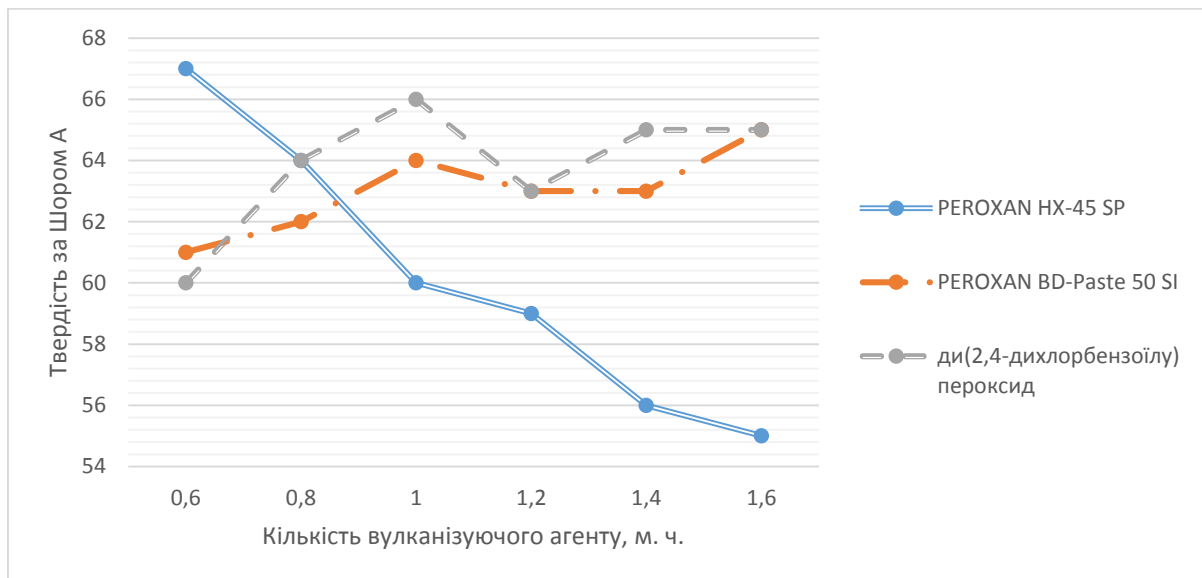


Рисунок 3.1 – Залежність Твердості за Шором А від кількості агента вулканізації

3.2 Визначення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення на 20%

Сутність методу випробування гуми полягає в тому, що зразки гуми піддаються статичній деформації стиснення і за величиною залишкової деформації визначається здатність гуми зберігати еластичні властивості після старіння зразків в стисломому стані при заданих умовах.

У ході експерименту досліджувалися такі показники: коефіцієнт морозостійкості за еластичним відновленням при стиску 20 % при температурі мінус 50⁰ С та відносна деформація при стиску на 20 % при температурі 200⁰ С. Визначення цих двох параметрів необхідне для прогнозування поведінки силіконових каучуків у майбутньому.

Дані, отримані в результаті експерименту, представлені в таблицях 3.6 та 3.7 відповідно. Графічне відображення отриманих в результаті випробувань даних показане на рисунку 3.2.

Таблиця 3.6 - Коефіцієнт морозостійкості за еластичним відновленням при стиску 20 % при температурі мінус 50 ° С

Перекис	Номер зразку	Норма технічних показників	Фактичні показники
PEROXAN HX-45 SP, Німеччина	1	0,45, не менше	0,69
	2		0,73
	3		0,76
	4		0,78
	5		0,83
	6		0,86
PEROXAN BD-Paste 50 SI, Німеччина	7		0,64
	8		0,7
	9		0,76
	10		0,69
	11		0,78
	12		0,74
ди(2,4-дихлорбензоїлу) пероксид, Україна	13		0,35
	14		0,39
	15		0,4
	16		0,39
	17		0,36
	18		0,34

Під час випробувань на морозостійкість найкращі результати показали зразки на PEROXAN HX-45 SP. При збільшенні кількості агенту вулканізації коефіцієнт морозостійкості збільшувався.

Гарні результати були отримані при використанні PEROXAN BD-Paste 50 SI, при введенні 1 м. ч. перекису досягається той самий результат, що й при

застосуванні PEROXAN HX-45 SP. Морозостійкість збільшується, але спостерігалися незначні спади при 1,2 та 1,6 м. ч.

Український ди(2,4-дихлорбензоїлу)пероксид має найгірші результати, так як отримані коефіцієнти морозостійкості не відповідають мінімальним вимогам. Крім того, при проведенні дослідів дані зразки тріскалися.

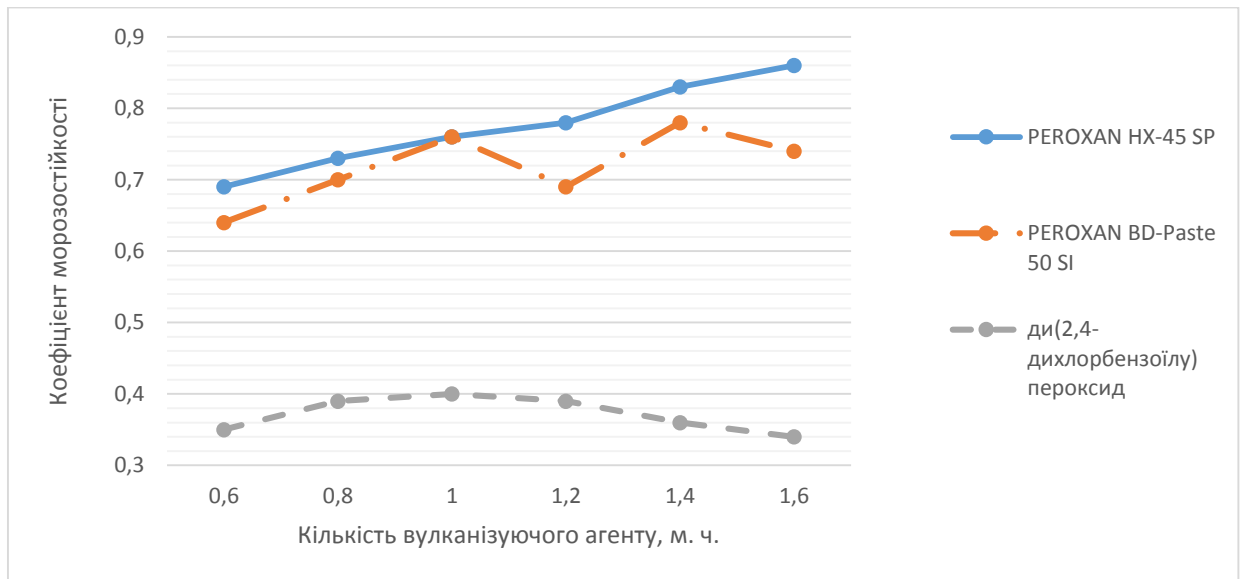


Рисунок 3.2 – Залежність коефіцієнта морозостійкості від кількості агента вулканізації

Таблиця 3.7 - Відносна залишкова деформація при стиску на 20 % при температурі 200 ° С протягом 24 год.

Перекис	Номер зразку	Норма технічних показників	Фактичні показники
PEROXAN HX-45 SP, Німеччина	1	55, не більше	23,1
	2		28,5
	3		32,1
	4		33
	5		27,3
	6		26,7
PEROXAN BD-Paste 50 SI, Німеччина	7		29,5
	8		31
	9		33,4
	10		42,9
	11		47,4
	12		52,0
ди(2,4-дихлорбензоїлу) пероксид, Україна	13		53,1
	14		59,3
	15		62,6
	16		65,4
	17		66,7
	18		68,1

В експериментах щодо дослідження відносної залишкової деформації було виявлено, що PEROXAN HX-45 SP має найменші показники, що означає гарний супротив до термічного старіння. Максимум досягається при додаванні 1,2 м. ч. При подальшому збільшенні кількості агенту вулканізації показники падають.

Відповідають нормі також зразки, що були виготовлені з використанням PEROXAN HX-45 SP. При збільшенні кількості агенту вулканізації показники зростають.

При використанні українського ди(2,4-дихлорбензоїлу)пероксиду було виявлено, що вимогам відповідає лише зразок з мінімальною (0,6м.ч.) кількістю агенту вулканізації.

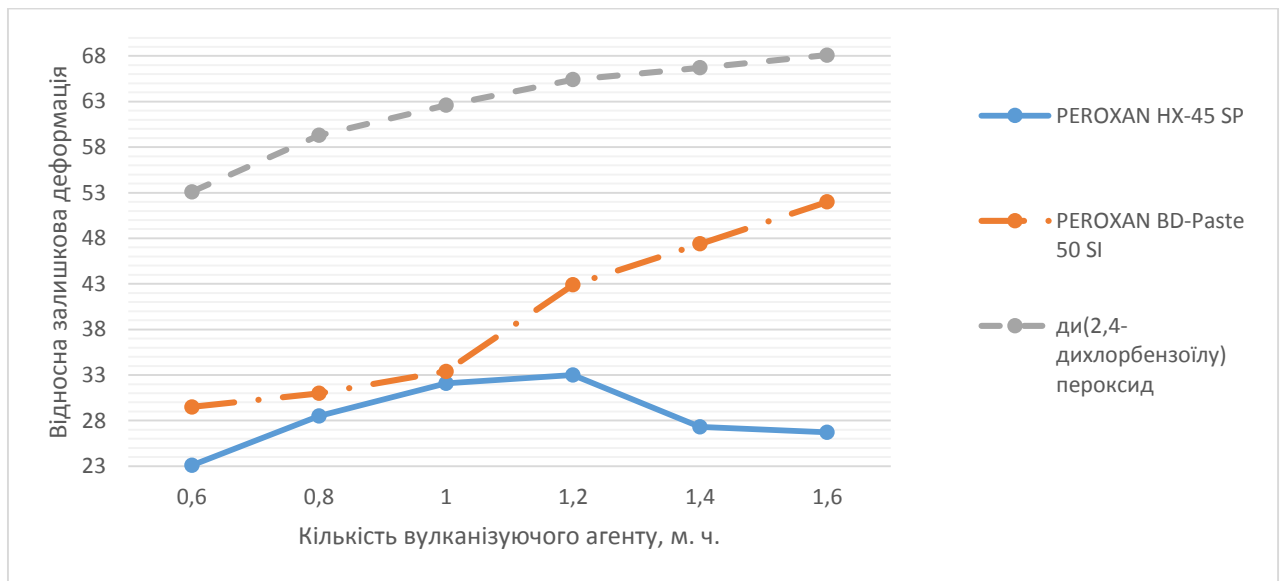


Рисунок 3.3 – Залежність відносної залишкової деформації від кількості агенту вулканізації

3.3 Визначення пружноміцнісних властивостей

У ході експерименту були визначені такі показники: умовна міцність при розтязі та відносне подовження при розриві. Отримані результати представлені в таблицях 3.8 та 3.9. У вигляді залежностей отримані дані представлені на рисунках 3.4 та 3.5.

Таблиця 3.8 - Умовна міцність при розтязі експериментальних зразків

Перекис	Номер зразку	Норма технічних показників	Фактичні показники
PEROXAN HX-45 SP, Німеччина	1	6,5 МПа, не менше	9,7
	2		8,3
	3		7,9
	4		7,2
	5		7,0
	6		6,5
PEROXAN BD-Paste 50 SI, Німеччина	7		7,4
	8		8,2
	9		8,5
	10		7,1
	11		7,5
	12		7,9
ди(2,4-дихлорбензоїлу) пероксид, Україна	13		7,3
	14		7,4
	15		7,9
	16		6,9
	17		6,3
	18		5,8

Враховуючи отримані дані, загалом збільшення кількості агенту вулканізації призводить до зменшення умовної міцності при розтязі.

Зразки з PEROXAN HX-45 SP показали, що зі збільшенням кількості перекису умовна міцність при розтязі починає монотонно падати тобто оптимальним є дозування 0,6 м. ч.

У випадку з PEROXAN BD-Paste 50 SI та українським ди(2,4-дихлорбензоїлу) пероксидом, найбільша умовна міцність спостерігається при

введенні 1 м. ч. перекису, після чого у першого вона зменшується при 1,2 м. ч. і знову збільшується на 1,4 м. ч. та 1,6 м. ч., у другого вона починає рівномірно падати.

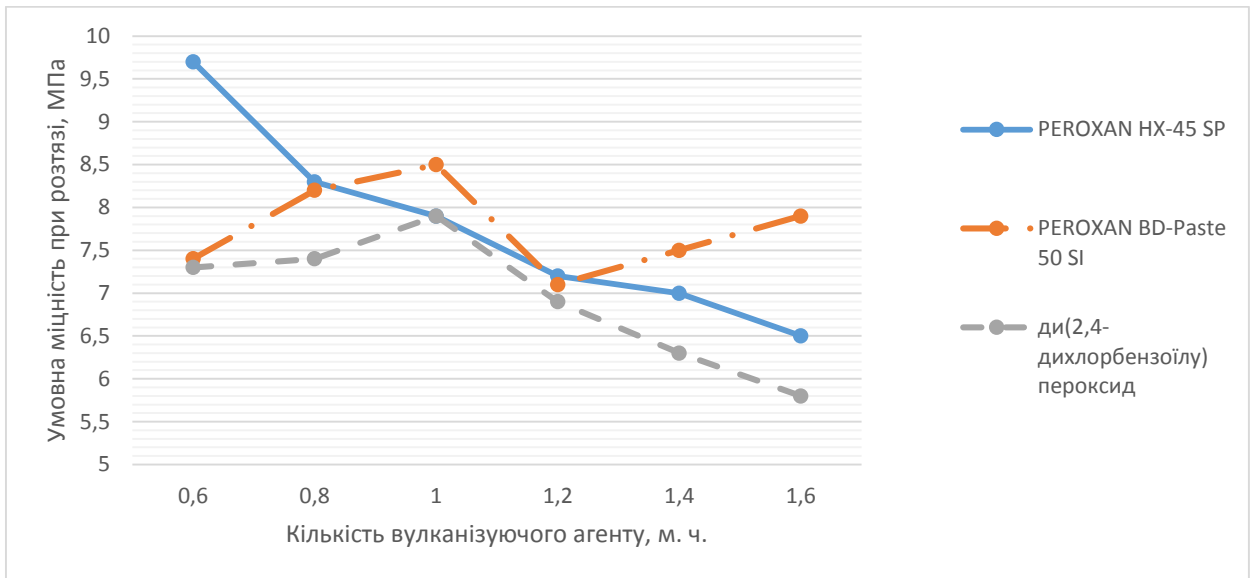


Рисунок 3.4 – Залежність умовної міцності при розтязі від кількості агенту вулканізації

Таблиця 3.9 - Відносне подовження при розриві

Перекис	Номер зразку	Норма технічних показників, %	Фактичні показники, %
PEROXAN HX-45 SP, Німеччина	1	330, не менше	530
	2		415
	3		380
	4		352
	5		325
	6		290
PEROXAN BD-Paste 50 SI, Німеччина	7		374
	8		382
	9		393
	10		343
	11		325
	12		310
ди(2,4-дихлорбензоїлу)- пероксид, Україна	13		340
	14		375
	15		380
	16		355
	17		330
	18		295

У всіх трьох зразків спостерігалася тенденція до втрати відносного подовження при збільшенні кількості агенту вулканізації. Для PEROXAN HX-45 SP оптимальним варіантом є введення мінімальної кількості перекису – 0,6 м. ч.

PEROXAN BD-Paste 50 SI та ди(2, 4-дихлорбензоїлу)пероксид мають схожу поведінку та набувають максимального відносного подовження при додаванні 1 м. ч. агенту вулканізації.

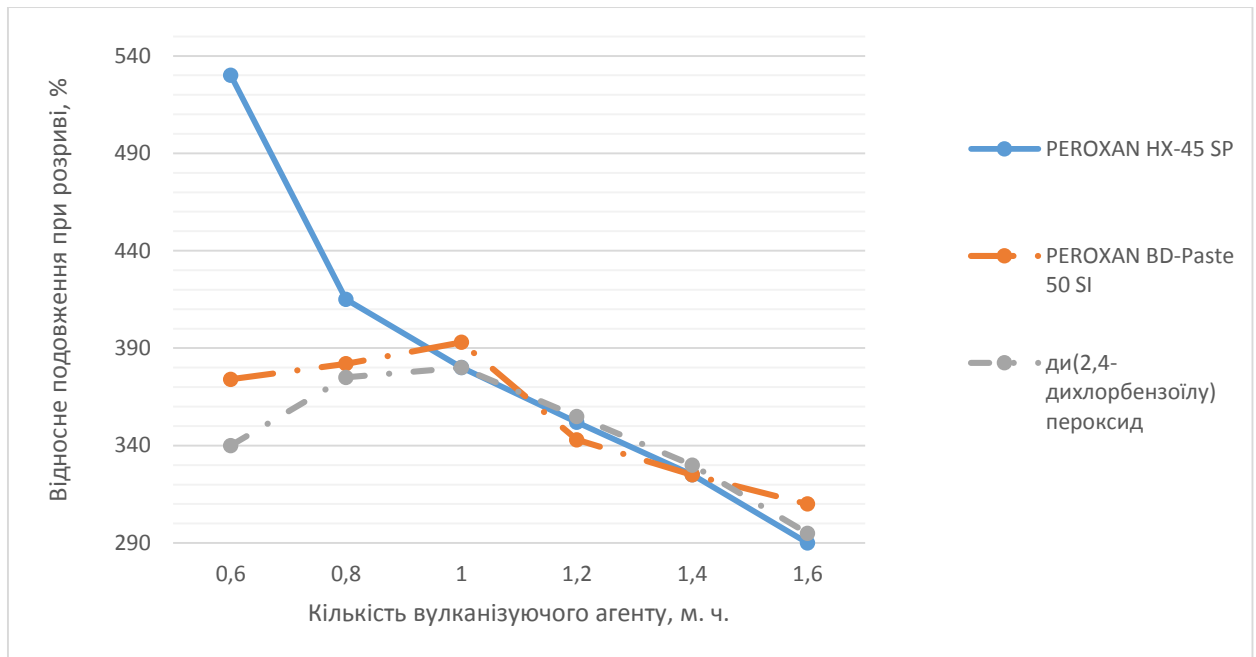


Рисунок 3.5 – Залежність відносного подовження при розтязі від кількості агента вулканізації

3.4 Дослідження стійкості до термічного старіння

Для отримання даних щодо опору отриманих зразків до термічного старіння було виміряно зміну відносного подовження після термічного старіння при температурі 250 °С протягом 72 год. Результати експерименту представлені в таблиці 3.6.

Таблиця 3.10 – Експериментальні дані зміни відносного подовження після термічного старіння при температурі 250 ° С протягом 72 год

Перекис	Номер зразку	Норма технічних показників	Фактичні показники	
PEROXAN HX-45 SP, Німеччина	1	Від мінус 50 до 0	-14,0	
	2		-13,2	
	3		-11,6	
	4		-11	
	5		-10,3	
	6		-9,7	
PEROXAN BD-Paste 50 SI, Німеччина	7		-31,2	
	8		-35	
	9		-33,8	
	10		-20,1	
	11		-13,3	
	12		-5,5	
ди(2,4-дихлорбензоїлу) пероксид, Україна	13		Зразки не витримують температуру і тріскаються	
	14			
	15			
	16			
	17			
	18			

У даному експериментальному дослідженні всі зразки крім тих, що містили ди(2,4-дихлорбензоїлу)пероксид відповідають нормі технічних показників. Зразки на пероксиді українського виробництва не витримували високу температуру та в результаті тріскалися.

За результатами випробувань видно, що зразках гумових сумішей, що містили в якості вулканізуючого агента ди(2,4-дихлорбензоїлу)пероксид пасту

українського виробництва, фізико-механічні показники покращуються при зменшенні кількості вулканізуючого агенту. При термічному старінні при температурі 250°C протягом 72 годин зразки втрачають еластичність та тріскаються. У прозорих виробках даний вулканізуючий агент призводить до появи мутності

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було вирішено важливу задачу розширення асортименту силоксанових гумових виробів за рахунок використання різних типів органічних перекисів.

Проведено літературний пошук та вивчено асортимент пероксидних вулканізуючих агентів на світовому ринку, обрано зразки вулканізуючих агентів для подальших досліджень: PEROXAN HX-45 SP (2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан), PEROXAN BD-Paste 50 SI (ди(2,4-дихлорбензоїлу)пероксид) виробництва Німеччини та ди(2,4-дихлорбензоїлу)пероксид українського виробництва.

Вивчено вплив органічних перекисів на фізико-механічні властивості ненаповнених каучуків, встановлено, що при використанні PEROXAN HX-45 SP подовження при розриві становило 530 %, що більше ніж 440% у PEROXAN BD-Paste 50 SI. При визначенні твердості за Шором А виявилось, що показники майже збігаються – 62 проти 61, межа міцності при розтягуванні однакова для двох зразків – 11 Н/м. Також зразки незначно відрізняються по таким показникам як еластичність по відскоку та міцності на роздир. Дані, отримані при визначенні залишкової деформації стиску досить різняться – 16 % проти 31 %.

Розроблено склади гумових сумішей, що містять силоксановий каучук Wacker Elastosil R 401/60, діоксид титану SUMTITAN, термостабілізатор КСС SH-0008В. Кількість вулканізуючого агенту варіювалась від 0,6 до 1,6 м. ч з кроком 0,2. У зразках гумових сумішей при збільшенні вмісту вулканізуючого агенту PEROXAN BD-Paste 50 SI до 1,6 м. ч. спостерігається підвищення умовної міцності до 7,9 МПа та зменшення відносного подовження при розриві до 310 %. Відносна залишкова деформація при стисканні при температурі 200 ° С протягом 24 год. Складає 52 %, що межує з допустимою нормою. При зменшенні кількості вулканізуючого агенту до 1,2 м. ч. умовна міцність зменшується до 7,1 МПа, а відносне подовження при розриві

збільшилось до 343 % відповідно. Фізико-хімічні показники відповідали технічним вимогам. Відносна залишкова деформації при стиску при температурі 200 ° С протягом 24 год. Покращується та складає 42,9 %. При зменшенні кількості PEROXAN BD-Paste 50 SI до 1,0 м. ч. фізико-механічні показники відповідають технічним нормам, при цьому відносна залишкова деформація при стиску при температурі 200 ° С тривалістю 24 год. Продовжує зменшуватись і складає 33,4 %. Таким чином, оптимальна кількість цього вулканізуючого агента складає 1,0 м. ч. на 100 м. ч. силоксанового каучука, адже при більших дозуваннях відносне подовження при розриві зменшується й збільшується відносна залишкова деформація при стиску. При цьому зміна відносного подовження після термічного старіння зменшується, як наслідок утворення більш щільної зшивки молекул каучука.

При використанні вулканізуючого агенту PEROXAN HX – 45 SP зі збільшенням дозування до 1,0 м. ч. на 100 м. ч. каучука спостерігалось зменшення умовної міцності та відносного подовження при розриві (380 %). Відносна залишкова деформація при стиску при температурі 200 ° С протягом 24 год. – 32,1 %. При зменшенні кількості вулканізуючого агента до 0,06 м. ч. на 100 м. ч. силоксанового каучука умовна міцність та відносне подовження при розриві збільшуються до 9,7 МПа та 530 % відповідно. Відносна деформація при стиску при температурі 200 ° С протягом 24 год. При цьому зменшилася до 23,1 %. Зміна відносного подовження після термічного старіння збільшилася до 14,0 %. При збільшенні дозування вулканізуючого агента PEROXAN HX – 45 SP умовна міцність та відносне подовження зменшуються і при цьому збільшується відносна остаточно деформація при стиску. Спостерігається зміна відносного подовження після термічного старіння в сторону зменшення, у результаті впливу перекису на міжмолекулярну зшивку.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Ковязин А. В. Регулирование реологических свойств жидких силиконовых резин, процессов вулканизации и физико-механических свойств вулканизатов, канд. хим. наук. Москва, 2009.
2. Милс Р. Н., Льюс Ф. М. Силиконы. – М.: Химия, 1964. – 255 с.
3. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. – М.: Госхимиздат, 1960. – 710 с.
4. Малышев А. И., Помогайбо А. С. Анализ резин. – М.: Химия, 1977. – 232 с.
5. Гармонов И. В. Синтетический каучук. – Л.:Химия, 1976. – 732 с.
6. Андрианов К. А. Старение и стабилизация полимеров. – М.:Наука, 1964. – 178.
7. Синтетический каучук/ под ред. И. В. Гармонова.-Л.:Химия, 1983.-559с.
8. Карлин А. В. Силоксановые каучуки / А. В. Карлин, В. О. Рейхсфельд.-М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1970.-119 с.
9. Бухина М. Ф. Морозостойкость эластомеров / М. Ф. Бухина, С. К. Курлянд.-М.:Химия, 1989. -176 с.
10. Химия и технология кремнийорганических эластомеров / под ред. В. О. Рейхсфельда.-Л.:Химия, 1973.-176 с.
11. Соболевский М. В. Олигоорганосилоксаны: свойства, получение, применение / М. В. Соболевский.-М.: Химия, 1985.-
12. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров / А. А. Донцов. – М.: Химия, 1978.-287 с.
13. Поулинг Л. Природа химической связи / Л. Роулинг.-М.:Госхимиздат, 1947.-365 с.
14. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ф. Ю. Шутилин.-Воронеж, 2003. – 871 с.
15. Ehsani M. Modified silicone rubber for use as high voltage outdoor insulators./ M. Ehsani, H. Horsi // Adv.Polim.Technol.-2005.-# 1.- P.51-61.
16. Вулканизация эластомеров / под ред. Г. Аллигера.-М.:Химия. 1967.-428 с.

17. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков / Г. А. Блох.- Л.:Химия, 1972.-559 с.
18. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для элатсомеров / Г. А. Блох.-Л.:Химия, 1978.-240 с.
19. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты / В. Гофман.- Л.: Химия, 1968.-462 с.
20. Піднебесний А.П., Мельник Л.О., Савельєва Н.В. Силоксанові гуми та їх властивості. – Київ: Видавництво Українського фітосоціологічного центру, 2006. – 320 с.
21. Vaquey G., Moine L., Degueil M. Decomposition of Di-tert-butyl Peroxide in Siloxane: An approach of the Free Radical Crosslinking of Silicones. *Macromolecules*, 38 (2005) 23, S. 9571-9583.
22. Lopez L., Cosgrove A., Hernandez-Ortiz J., Osswald T. Modeling the vulcanization reaction of silicone rubber. *Polymer Engineering & Science*, 47 (2007) 5, S. 675-683, DOI:10.1007/s40009-013-0150-2.
23. Dick J. *Rubber Technology*. Carl Hansen Verlag, Munchen, 2009. DOI: 10.3139/9783446439733
24. Park E. S. Mechanical properties and antibacterial activity of peroxide-cured silicone rubber foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 110 (2008) 3, S. 1723-1729, DOI: 10.1002/app.28750
25. Vonnemann N., Bokamp K., Broker D. Crosslink density of peroxide cured TPV. *Macromolecular Symposia*, 245 (2006) 1, S. 641-650, DOI: 10.1002/masy.200651391
26. Zhang H., Li Y., Shou J. Q., Zhang Z. Y. Effect on curing temperature on properties of semi-efficient vulcanized natural rubber. *Journal of Elastomers and Plastics*, (2015). DOI: 10.1177/0095244315576243
27. Product Data Sheet. Akzo Nobel, USA, 2015.
28. Verheyen F., Giesen R.U., Heim H. P. Influence of different types and amounts of crosslinking agent on the curing process of silicone rubber. *Journal of Plastics Technology Zeitschrift Kunststofftechnik* 13 (2017) 4.

29. Материаловедение и технологии материалов. В 2 ч. Часть 1: учебник для академического бакалавриата / под ред. Г. П. Фетисова. – 8-е изд., перераб. И доп. – М.: Издательство Юрайт, 2018. – 386 с.
30. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н., Технология эластомерных материалов / А. Е.Корнев. – Учебник для вузов. – 3-е перераб. и доп. – М.: НППА „Истек”, 2009. – 504с.
31. ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А. [Текст]. – Введ. 1977.01.01. – М.: Издательство стандартов, 2018. - 7 с.
32. ГОСТ 269-66. Резина. Общие требования к проведению физико-химических испытаний. [Текст]. – Введ. 1966.06.30. – М.: Издательство стандартов, 2015. – 11 с.
33. ГОСТ 9.029-74. Резина. Методы испытания на стойкость к старению при статической деформации сжатия. [Текст]. – Введ. 1974.07.01. – М.: Издательство стандартов, 2001. – 11 с.
34. ГОСТ 13808. Резина. Метод определения морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия. [Текст]. – Введ. 1982.01.01. – М.: Издательство стандартов, 2018. – 7 с.
35. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. [Текст]. – Введ. 1978.01.01. – М.: Издательство стандартов, 2018. – 11 с.
36. ГОСТ 11358. Толщиномеры и стенкомеры индикаторные с ценой деления 0,01 и 0,1 мм. Технические условия. [Текст]. – Введ. 1990.01.01. – М.: Издательство стандартов, 2005. – 8 с.

ДОДАТКИ