

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Н. БУРДЕНКО
МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

На правах рукописи

Нечёсова Юлия Михайловна

**ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, НАПОЛНЕННЫХ
МОДИФИЦИРОВАННЫМ КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ НА СТАДИИ
ЛАТЕКСА**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор Нифталиев С.И.

Воронеж - 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	9
1.1. Современное представление о применении минеральных наполнителей в эластомерных композициях	9
1.2. Модифицирование минеральных наполнителей для производства эластомерных композиций.....	14
1.3. Нарушение агрегативной устойчивости латексных систем.....	19
1.4. Жидкофазное наполнение эмульсионных каучуков минеральными наполнителями	25
1.5. Переработка эластомерных композиций в высокоскоростном оборудовании.....	29
1.6. Модификация асфальтобетона полимерными материалами.....	36
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	41
2.1. Исходные продукты и их характеристика.....	41
2.1.1. <i>Химически осажденный карбонат кальция</i>	41
2.1.2. <i>Высшие жирные карбоновые кислоты</i>	41
2.1.3 <i>Латекс СКС-30АРК</i>	43
2.2. Описание лабораторной установки	43
2.3. Методы исследования состава и свойств химически осажденного карбоната кальция	47
2.3.1. <i>Определение массовой доли веществ, нерастворимых в соляной кислоте</i>	47
2.3.2. <i>Определение массовой доли песка</i>	47
2.3.4. <i>Ситовой анализ</i>	49
2.3.5. <i>Определение влажности мела</i>	50
2.3.6. <i>Определение рН водной суспензии с мелом</i>	50
2.3.7. <i>Дифференциальный калориметрический анализ</i>	51

2.3.8. <i>Микроскопическое исследование</i>	52
2.4. Методы исследования свойств эластомерных композиций.....	52
2.4.1. <i>Капиллярная вискозиметрия</i>	52
2.4.2. <i>Термический анализ</i>	54
2.4.3. <i>Приготовление резиновых смесей и определение физико-механических показателей вулканизатов</i>	54
2.4.4. <i>Определение равновесной степени набухания</i>	55
2.5. Методы исследования свойств полимерно-битумного вяжущего и асфальтобетона.....	57
3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОФОБНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ	59
3.1. Изучение состава и свойств химически осажденного карбоната кальция	59
3.2. Лимитирующие факторы получения тонкодисперсного гидрофобного карбонатного наполнителя.....	62
3.3. Калориметрические исследования взаимодействия гидрофобного карбоната кальция с водой.....	68
3.4. Калориметрические исследования взаимодействия гидрофобного карбоната кальция с бутадиен-стирольным латексом	72
4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	75
4.1. Жидкофазное наполнение каучука гидрофобным карбонатом кальция ...	75
4.2. Реологическое поведение наполненных эластомерных композиций	81
4.3. Комплексный термический анализ	91
4.4. Физико-механические показатели вулканизатов на основе эластомерных композиций.....	96
4.5. Структурные характеристики набухания вулканизатов в толуоле	101
4.6. Испытания эластомерных композиций при приготовлении полимерно-битумного вяжущего и асфальтобетона	103

4.7. Технологическая схема получения высоконаполненных модифицированным карбонатом кальция эластомерных композиций...	108
ВЫВОДЫ	111
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	112
ПРИЛОЖЕНИЕ	133

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных способов формирования необходимого комплекса свойств полимерных материалов является их наполнение. В качестве наполнителей наибольшее практическое применение получили твердые тонкодисперсные порошкообразные компоненты органического или неорганического происхождения, введение которых способствует улучшению технологических, физико-механических свойств полимеров и снижает их стоимость.

Из неорганических наполнителей в технологии резиновых изделий наибольшее распространение получил мел (доступность, низкая себестоимость, хорошая диспергируемость).

При производстве минеральных удобрений в качестве побочного продукта образуется большое количество химически осажденного карбоната кальция, который частично используется в строительных материалах и сельском хозяйстве, однако бóльшая часть сыпается в отвалы, поэтому актуальным является поиск новых возможностей применения этого компонента.

Интерес представляет использование модифицированного химически осажденного карбоната кальция как наполнителя эластомерных композиций. Традиционные методы получения смесей на основе каучука ограничены неоднородным распределением частиц по объему, протеканием механодеструкции в полимерной фазе при высоком содержании наполнителя и низкими технико-экономическими показателями процесса. Для устранения этих недостатков применяют жидкофазное наполнение эмульсионных каучуков на стадии латекса, которое обеспечивает возможность осуществления малоэнергоёмкого процесса тонкого смешения при любом соотношении полимерной фазы и наполнителя и не зависит от пластичности каучука.

Цель работы – разработка технологии получения эластомерных композиций, наполненных модифицированным карбонатом кальция на стадии латекса и их применение в производстве резиновых изделий и полимерно-битумного вяжущего.

Для реализации поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Получение тонкодисперсного гидрофобного наполнителя на основе химически осажденного карбоната кальция.
2. Определение условий жидкофазного наполнения модифицированным карбонатом кальция эмульсионного каучука СКС-30АРК на стадии латекса без использования коагулирующих агентов.
3. Разработка эластомерных композиций с использованием тонкодисперсного гидрофобного карбонатного наполнителя.
4. Получение и исследование свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе наполненных модифицированным карбонатом кальция эластомерных композиций.
5. Применение созданных эластомерных композиций в полимерно-битумных вяжущих для производства асфальтобетона и изучение его свойств.

Научная новизна.

Обоснована и экспериментально доказана целесообразность получения высоконаполненных эластомерных композиций жидкофазным совмещением бутадиен-стирольного латекса с модифицированным карбонатом кальция при ультразвуковом воздействии без использования коагулирующих агентов, что обеспечивает равномерное распределение наполнителя по полимерной фазе и повышение физико-механических свойств вулканизатов.

Определены оптимальные условия получения модифицированного химически осажденного карбоната кальция с заданным размером частиц (продолжительность измельчения, гидрофобный агент и его количество),

установлена его гидрофобность по тепловым эффектам взаимодействия с водой.

Выявлено, что при деформировании в круглом канале бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК, наполненного модифицированным карбонатом кальция, в области температур от 90 до (120 ± 5) °С наблюдается «стержневое» течение, при температуре $(120 \pm 5) \div 170$ °С механизм течения меняется из-за проявления вязкотекучей составляющей.

Установлено, что введение в асфальтобетон разработанных эластомерных композиций приводит к увеличению предела прочности при сжатии, повышает водостойкость, сдвигоустойчивость по сцеплению и теплоустойчивость.

Практическая значимость работы.

Получен тонкодисперсный гидрофобный наполнитель на основе отхода производства – химически осажденного карбоната кальция, что снижает негативное воздействие на окружающую среду.

Разработан способ получения высоконаполненных эластомерных композиций методом жидкофазного смешения бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК с гидрофобным карбонатным наполнителем на стадии латекса.

Апробировано полимерно-битумное вяжущее на основе высоконаполненных гидрофобным карбонатом кальция эластомерных композиций в составе асфальтобетона.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на Международной научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (г. Воронеж, 2010 г., 2013 г.); 76-ой Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Научные достижения молодежи – решение проблем развития человечества в 21 веке» (г. Киев, 2010 г.), XX-XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2010-2013 гг.), II-ой Международной научно-практической конференции «Актуальные

проблемы химической науки, практики и образования» (г. Курск, 2011 г.), Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Новочебоксарск, 2012 г.), IX-ой Международной научно-практической конференции «Современные достижения науки – 2013» (Чехия, г. Прага, 2013 г.), XIX Международной научно-практической конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» (г. Москва, 2014 г.), I-ой Международной научной конференции «Наука и образование в Австралии, Америке и Евразии: фундаментальные и прикладные науки» (Австралия, г. Мельбурн, 2014 г.).

Работа осуществлялась в рамках выполнения государственного задания № 2014/22 (№ НИР 2717) «Новые полимерные системы: синтез, направленное композиционирование, исследование свойств и применение, прикладное исследование».

Достоверность результатов, полученных в работе, обоснована достаточным объемом теоретических и экспериментальных исследований, применением современных инструментальных и физико-химических методов анализа с использованием лицензионного программного обеспечения и обработки результатов экспериментов, апробацией в опытно-промышленных условиях.

Публикации. По результатам исследований опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 16 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав (аналитический обзор; объекты и методы исследования; исследование свойств химически осажденного карбоната кальция и получение наполнителя на его основе; получение и исследование свойств высоконаполненных эластомерных композиций), заключения, списка литературы.

Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, включает 22 рисунка, 20 таблиц. Список литературы содержит 178 наименования.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Современное представление о применении минеральных наполнителей в эластомерных композициях

Введение наполнителей в полимер способствует улучшению его технологических, физико-механических свойств и приводит к снижению стоимости полимерного материала [1-3].

В настоящее время имеется достаточно широкий ассортимент минеральных наполнителей синтетического и природного происхождения, которые применяются для получения резин с самым разнообразным комплексом свойств на основе различных синтетических каучуков.

Из минеральных наполнителей выделяют [4-6]:

- карбонат кальция – известь, мел, известняк;
- кремнекислотные наполнители – осажденный оксид кремния, стекловолокно;
- соли кремниевой кислоты: силикаты алюминия – каолин, диатомит, бентонит, слюда, цеосил; силикаты магния – асбест, тальк; силикаты кальция синтетического происхождения и природный метасиликат кальция.
- оксиды металлов: кальция, магния, цинка, титана;
- сульфаты – бариты, гипс.

Мел выгодно отличается от других минеральных наполнителей благодаря таким свойствам как [7]:

- низкая стоимость;
- нетоксичность, безвредность, отсутствие запаха;
- белый цвет и низкий показатель преломления, позволяющие легко регулировать окраску полимерных материалов;
- низкая твердость (для стандартных продуктов она равна 3 по шкале твердости по Моосу);
- отсутствие кристаллизационной воды;

- широкий интервал размеров частиц (наибольший среди всех известных дисперсных наполнителей);
- простота регулирования распределения частиц по размерам, что позволяет получать оптимальную упаковку частиц в различных полимерных системах;
- возможность нанесения покрытий на поверхность частиц наполнителя для улучшения реологических свойств расплавов полимерных композиций;
- легкость распределения частиц наполнителя в большинстве полимеров и способность облегчать введение других ингредиентов композиций;
- способность очищать поверхность технологической оснастки в процессе переработки композиций на его основе;
- способность уменьшать усадку при формовании и отверждении;
- стабильность свойств в широком интервале температур (карбонат кальция разлагается с образованием оксида кальция (CaO) и диоксида углерода (CO_2) при температурах около $800-900^\circ\text{C}$).

Природный мел состоит преимущественно из CaCO_3 , содержание которого достигает 97-99 %. Посторонними примесями являются полуторные оксиды (Fe_2O_3 , Al_2O_3) и песок [8].

Существует несколько сортов мела, различающихся по способу получения и степени дисперсности: молотый, отмученный, дезинтегрированный, отвеянный (сепарированный), осажденный и активированный [5, 9].

Молотый мел – грубый наполнитель со всеми примесями природного мела. Дезинтегрированный мел получают размолотом природного мела на дезинтеграторах. Разделением сухого раздробленного мела воздушной сепарацией на фракции получается отвеянный мел. Отмученный мел готовят путем взмучивания молотого мела с водой и пропускания суспензии по желобам через ряд бассейнов, в которых происходит фракционное отстаивание мела. В разных отстойниках получается мел различной дисперсности – от грубых частиц в

первых бассейнах до тонкодисперсных в последних. При отстаивании удаляется значительная часть примесей [5, 9].

За рубежом выпускают природный мел в зависимости от способа обработки со средним размером частиц от 5000 нм до 700 нм и средней удельной поверхностью частиц ($ВЕТ, м^2/г$) – 2-4. В России мел производят главным образом сухим способом [5, 174].

Химически осажденный карбонат кальция получают обработкой гашеной извести диоксидом углерода, размер его частиц достигает 0,04 мкм. Этот вид мела характеризуется большей белизной, меньшим размером частиц и более узким их распределением, более высокой чистотой по сравнению с природным мелом. Для улучшения совместимости с полимером как природный, так и химически осажденный мел модифицируют гидрофобными веществами (обычно стеариновой кислотой или стеаратами), получается активированный осажденный мел, который является усилителем бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков [5, 8-10].

Резиновые смеси, наполненные мелом, отличаются высокой пластичностью и хорошими рабочими свойствами, легко каландрируются, шприцуются и заполняют пресс-форму [1-7]. Мел широко применяется в кабельной промышленности, при производстве цветных резиновых изделий, при изготовлении губчатых резин. Содержание мела в резиновых смесях может достигать 200 мас. ч.

Наиболее усиливающими неорганическими наполнителями, применяемыми в резиновой промышленности, являются высокодисперсные кремнекислоты и их соли. В зависимости от способа получения различают пирогенную (аэросил) и осажденную (белые сажи) коллоидные кремнекислоты [4-9, 175].

Аэросил представляет собой высокодисперсный аморфный, малогидратированный, особо чистый диоксид кремния SiO_2 [5]. Является дорогостоящим наполнителем, поэтому в основном его используют в резинах

на основе силоксановых каучуков в количестве 35-45 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука [5,14].

Белые сажи представляют собой осажденные гидратированные кремнекислоты общей формулы $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Благодаря наличию силоксановых и силанольных групп они имеют полярную гидрофильную поверхность, а также наличие адсорбированной воды, что затрудняет их смачивание и диспергируемость в углеводородных каучуках. Белая сажа широко используется в резиновых смесях, наполненных техническим углеродом, как добавка (5-20 мас. ч.), улучшающая адгезию резины к синтетическим волокнам, тканям на их основе и металлам [8, 15]. В работах [16, 17] определено влияние силановых агентов сочетания и технологических добавок на свойства резиновых смесей и вулканизатов, наполненных белой сажей. Идет поиск новых путей получения композиций, авторы [18] предлагают использовать жидкофазный метод смешения растворных бутадиен-стирольных каучуков с кремнекислотными наполнителями с целью уменьшения энергозатрат и улучшения диспергирования. Проводятся исследования в области структурных характеристик смесей кремнеземными наполнителями [19].

Однако технология изготовления резиновых смесей с кремнекислотным наполнителем трудоемка и имеет ряд недостатков, таких как затрудненное внедрение в матрицу полимера, плохое диспергирование, высокая вязкость смесей, кроме того, активная поверхность осажденных кремнекислот взаимодействует с ингредиентами резиновой смеси (активаторами, ускорителями), что замедляет процесс вулканизации и требует корректировки рецептуры.

Несмотря на довольно устойчивый ассортимент минеральных наполнителей для резин, поиск новых типов наполнителей как природного, так и синтетического происхождения продолжается.

Авторами [20] проведены исследования наполнителя Миволл на основе природного очищенного метасиликата кальция, который имеет игольчатую

структуру кристаллов с характеристическим отношением длины к диаметру ≥ 10 . Показано, что наполнитель хорошо совмещается с каучуками общего и специального назначения, уменьшает вязкость резиновых смесей, однако, не повышает физико-механических свойств вулканизатов.

В работах [21, 22-24] установлена возможность применения нового минерального наполнителя – шунгита, который является малоактивным наполнителем. Однако следует отметить [2], что усиление каучука тонкодисперсным наполнителем достигается только при соответствующем диспергировании его частиц. Плохо смоченные каучуком агломераты частиц наполнителя ослабляют изделие из резины за счет образования структурных дефектов и уменьшения содержания наполнителя в соседних областях. Прочность резины снижают агломераты размером 10 мкм и более.

Известны [22, 25-27] наполнители на основе «термина» - специально обработанного золоотхода, образующегося при сжигании твердого топлива на ТЭС, и шунгита, измельченные в планетарной мельнице до получения ультрадисперсных порошков с размером частиц до 100 нм. Использование полученных порошков для резин на основе бутадиен-стирольного каучука СКМС-30 АРКМ-15 способствует повышению модуля и прочности при растяжении. Однако их применение ограничено высокой стоимостью и агрегацией частиц.

Для удешевления продукции и получения высокодисперсного наполнителя возможно использование химически осажденного карбоната кальция, являющегося отходом на предприятиях по производству соды [11], сахара (в процессе очистки диффузионного сока свеклы) [12], минеральных удобрений [13].

1.2. Модифицирование минеральных наполнителей для производства эластомерных композиций

Прочность связи наполнителя с каучуком тем больше, чем меньше поверхностное натяжение (поверхностная энергия) на границе раздела фаз и чем легче он смачивается каучуком. Отсюда следует, что 1) всякая обработка поверхности частиц веществом, делающим эту поверхность более каучукофильной, повышает активность наполнителя, т. е. увеличивает прочность связи с каучуком; 2) наибольшее усиление достигается при смачивании каучуком всех частиц наполнителя (при отсутствии агломерации его частиц); в этом случае удельная поверхность наполнителя в каучуке будет достигать своего наибольшего значения [9].

Вещества, которые способны модифицировать свойства поверхности, превращая ее в гидрофобную, называются гидрофобизаторами.

Все гидрофобизаторы по своей природе условно можно разделить на четыре группы [28, 29]:

- низкомолекулярные органические;
- кремнийорганические;
- полимерные;
- неорганические.

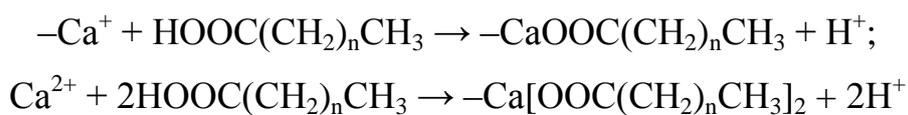
Для гидрофобизации сыпучих материалов наиболее пригодны сравнительно низкомолекулярные органические вещества – стеариновая, олеиновая, синтетические жирные кислоты (СЖК) и их соли, или кремнийорганические соединения, способные полимеризоваться непосредственно на поверхности обрабатываемого материала [28-31].

В производстве резиновых изделий неотвественного назначения используют промышленные СЖК фракции $C_{17}-C_{21}$. В отличие от технического стеарина они снижают выносливость вулканизаторов при многократных деформациях и увеличивают адгезию смесей к металлу оборудования, что связано с присутствием в них оксикислот, изо- и дикарбоновых кислот,

низкомолекулярных фракций и других примесей. СКЖ фракции C₁₇-C₂₁, очищенные путем дробной кристаллизации или ректификации, могут заменять технический стеарин во многих резиновых изделиях [9].

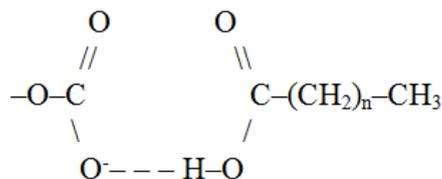
Известно [28, 34], что гидрофобизация кальцитосодержащих пород, происходит путем закрепления на поверхности частиц тонкого слоя гидрофобизатора. Адсорбция ПАВ может быть обусловлена действием физических и химических сил. Для осуществления химической адсорбции необходимы два условия: 1) поверхность частиц мела должна обладать активными центрами и 2) молекулы гидрофобизатора должны иметь полярную группу, способную к химическому взаимодействию с поверхностью частиц мела.

На поверхности частиц мела при гидрофобизации жирными кислотами протекают следующие реакции:



В результате этих реакций поверхность частиц мела покрывается монослоем жирных кислот, обращенных гидрофобными концами во внешнюю от частиц сторону [29].

Физическая адсорбция молекул жирных кислот на поверхности частиц мела, очевидно, обусловлена образованием водородных связей между ионами $-\text{CO}_3^-$ и $-\text{CO}_3^{2-}$, находящимися на поверхности частиц, и водородом карбоксильной группы по схеме:



При этом поверхность частиц мела тоже становится гидрофобной, но прочность водородных связей значительно меньше, чем химических. Кроме

того, часть молекул может адсорбироваться гидрофобными концами к ранее адсорбированным молекулам, образуя второй и последующие слои [29].

Схема строения гидрофобной оболочки на поверхности меловых частиц показана на рисунке 1.1. Согласно этой схеме первый слой – монослой, образует хемосорбированные молекулы СЖК, второй и третий слои образуют удвоенные молекулы, связанные с молекулами первого слоя силами гидрофобного взаимодействия.

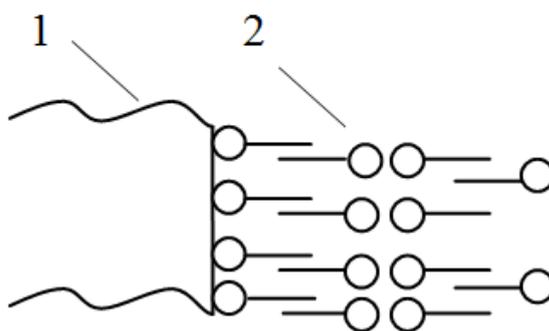


Рисунок 1.1 Схема строения гидрофобной оболочки на поверхности частиц мела

1 – частица мела; 2 – гидрофобная оболочка

В работе [33] определено, что 51 % гидрофобизатора от общего количества (1 %) является химически связанным с поверхностью мела, остальные 49 % связаны физическими силами.

Помимо придания гидрофобных свойств наполнителям и улучшения диспергирования в каучуковой массе жирные кислоты выполняют роль пластификатора, повышая подвижность надмолекулярных структур, и вторичного активатора вулканизации, взаимодействуя с ингредиентами вулканизирующей группы [34-37].

Существует много способов обработки поверхности наполнителя жирными кислотами.

В работе [38] описан способ гидрофобизации минерального наполнителя, заключающийся в интенсивном перетирании в эксцентриковой мельнице

карбоната кальция с поверхностно-активным веществом (ПАВ), вводимым постепенно при температуре компонентов не выше 25 °С. Способ характеризуется высоким расходом гидрофобизирующей добавки, требуемой для достижения высоких степеней гидрофобности, длительным временем перетирания и нестабильностью получаемых результатов.

Авторы работы [39] для повышения степени гидрофобности мела предлагают его измельчать до размера частиц 0,01-1 мм и осуществлять сушку до остаточного содержания влаги 0,1-0,2 %. После этого мел обрабатывают смесью синтетических жирных кислот с числом атомов углерода 17-24 при температуре 50-120 °С, а помол осуществляют в дезинтеграторе.

Известен способ [40] получения гидрофобного наполнителя из природного карбоната кальция, заключающийся в сушке, грубом измельчении в дезинтеграторе или дисмембраторе, смешении его с расплавленной стеариновой кислотой или стеаратом кальция. Полученную смесь подвергают тонкому измельчению в потоке сжатого воздуха при температуре 90-120 °С и давлении 0,5-0,6 МПа. Изменение параметров приводит к увеличению агрегации мелких частиц.

Разработана технология получения тонкодисперсного природного мела, включающая грубое дробление исходного мела, магнитное сепарирование, мокрое размучивание с одновременным введением диспергатора (триполифосфат натрия) в количестве 0,02-0,09 % от массы мела [41]. Недостаток – получение грубодисперсной фракции.

Представлен [42] способ получения модифицированного карбоната кальция, который заключается в дроблении природного карбоната кальция, его сушке при 300-350 °С с последующим охлаждением и измельчением при 115-130 °С. Перед сушкой в раздробленный карбонат кальция с содержанием влаги 35-41 % добавляют дисперсант – триполифосфат натрия, переводят в устойчивое пульпообразное состояние и измельчают в замкнутом цикле до размера частиц менее 45 мкм, далее подают на сушку. Недостатком способа

является большое количество технологических операций и нераспространенность данного модификатора в производстве полимерных материалов.

Разработан способ гидрофобизации сыпучего материала [43], отличающийся тем, что порошки исходных неорганических (карбонат кальция) и органических (стеариновая кислота) материалов дозируют шнековыми устройствами в нагревательную трубу, в которую снизу через сужение подают воздух, нагретый до температуры плавления органического компонента. Недостаток способа – высокие энергозатраты на подогрев и подачу горячего воздуха.

Наиболее доступным и эффективным способом гидрофобизации минеральных наполнителей, в частности карбоната кальция, является способ, представленный в патенте [44]. С целью улучшения распределения гидрофобизатора, например, монокарбоновых жирных кислот, и интенсификации процесса в исходное сырье на стадии измельчения в количестве 10-70 % от веса добавляют предварительно гидрофобизированный молотый мел, а после измельчения осуществляют фракционное разделение готового продукта. Предлагаемый способ улучшает гидрофобизацию частичек мелкодисперсного мела, обеспечивает необходимое содержание гидрофобизатора в получаемом сепарированном меле, увеличивает производительность помола и полностью ликвидирует агрегирование частиц мела и прилипание их к мелющим телам.

Таким образом, основными целями модификации поверхности неорганических наполнителей являются повышение совместимости наполнителя с полимерной фазой (изменение гидрофильности поверхности), изменение усиливающих свойств, активирование взаимодействия на границе раздела фаз наполнитель-полимер. В зависимости от типа модификатора и способа обработки поверхности наполнителя можно получить продукт с широким спектром свойств.

1.3. Нарушение агрегативной устойчивости латексных систем

Натуральный и синтетические латексы представляют собой микрогетерогенную термодинамически устойчивую коллоидную систему, с диспергированными в водной фазе частицами полимера, размер которых не превышает 5 мк [45-47].

Агрегативная устойчивость синтетических латексов обусловлена существованием на поверхности глобул латекса адсорбционного слоя поверхностно-активного вещества (ПАВ). В качестве ПАВ применяют различные мыла и мылоподобные вещества: щелочные соли натуральных и синтетических высших жирных кислот, соли канифольных, нафтеновых и сульфокислот и др. Адсорбционный слой на поверхности частиц создает защитный барьер, препятствующий их слипанию при соударениях в процессе броуновского движения, преодолевая или устраняя теми или иными способами этот барьер, можно вызвать коагуляцию латекса [45, 47-49].

Латексы стабилизируются анионоактивными, катионоактивными и неионогенными ПАВ. В качестве анионных эмульгаторов, придающих латексным глобулам отрицательный заряд и щелочную среду, используются соли карбоновых кислот, широкое распространение получили парафинаты – соли синтетических жирных кислот (СЖК) [50], смоляные кислоты и их водорастворимые соли - канифольные мыла.

Катионные эмульгаторы хорошо стабилизируют латексы в кислой среде и обеспечивают латексным глобулам положительный заряд. Однако они имеют ограниченное распространение, из-за несовместимости с анионными эмульгаторами, при контакте, с которыми образуются нерастворимые в воде соединения. В результате утрачивается поверхностная активность обоих эмульгаторов [51].

Амфотерные эмульгаторы образуют в водном растворе в зависимости от условий или анионоактивные или катионоактивные вещества. В латексной технологии они находят ограниченное применение [52].

Неионогенные эмульгаторы – это соединения, которые в водном растворе практически не образуют ионов. Отечественной промышленностью выпускаются продукты ОП-7, ОП-10. Они растворимы в воде, стабилизируют прямые эмульсии и широко применяются для стабилизации латексов [53].

В настоящее время в качестве эмульгатора все промышленные предприятия используют комплексный эмульгатор с торговой маркой "ЭДиСКАН", кроме ОАО "Омский каучук", который применяет смесь мыл диспропорционированной талловой канифоли и небольшого количества стеариновой кислоты. Эмульгаторы с торговой маркой "ЭДиСКАН" представляют собой водно-щелочную эмульсию, получаемую на основе диспропорционированных канифоли и таллового масла и природных жирных кислот [54].

Нарушение устойчивости латекса может быть вызвано физическими (преодоление стабилизирующего энергетического барьера) или химическими (снятие барьера) факторами [55-59].

Физическая дестабилизация латекса протекает при длительном хранении, при механических воздействиях, при повышении или понижении до отрицательных значений температуры и под действием наполнителей с образованием сверхкрупных частиц, являющихся центрами коагуляции [52, 59].

Дестабилизация латексов под действием наполнителей может происходить по двум причинам: 1) из-за выделения в водную среду многовалентных катионов (кальция, алюминия) и изменения значений pH водной среды; 2) из-за перераспределения эмульгатора между полимером и наполнителем [52].

Известно [60-65], что при осаждении полимера на минеральном носителе образуется полимерный композиционный материал (ПКМ), который имеет сложное полиструктурное строение и состоит из полимера и неорганического наполнителя с резко различными свойствами. В высоконаполненных системах наблюдается кластерообразование – агрегирование частиц наполнителя,

разделенных прослойкой полимера с одновременным существованием неагрегированных частиц. Кластеры образуются при смешивании в результате эффективных соударений и сближения частиц наполнителя в полимере. Наряду с кластерами в системе могут существовать агрегаты частиц, скрепленных сухим контактом за счет поверхностных сил, а также индивидуальные неагрегированные частицы, покрытые слоем латекса.

При добавлении дисперсного наполнителя в полимерную систему происходит сцепление частиц наполнителя через тонкие адсорбционно-сольватные слои полимера. С повышением степени наполнения композита доля адсорбционно-сольватных пленок может увеличиваться до тех пор, пока полимер полностью не перейдет в пленочное состояние. При дальнейшем наполнении доля полимерной фазы уменьшается, что приводит к дроблению пленочной структуры и интенсивному порообразованию, способствующему снижению прочности композита.

По мнению авторов [66], при высоких степенях наполнения между частицами могут образовываться предварительно напряженные молекулярные мостики. Такие макромолекулы, будучи неспособными к значительному деформированию, могут стать причиной преждевременных разрывов.

Химическая дестабилизация латексов происходит под действием электролитов, при добавлении в латекс водорастворимых полимеров и под влиянием химических превращений в полимере (гидролиз) [45, 52, 56].

В производстве бутадиен-стирольных (бутадиен-метилстирольных) каучуков используется метод выделения каучуков из латекса с применением коагулянтов – электролитов (HCl, NaCl), которые понижают растворяющую способность дисперсионной среды по отношению к стабилизирующим молекулам [54]. Данный метод применяют вследствие того, что бутадиен-стирольные латексы устойчивы при их хранении и разведении, а также при механических воздействиях. Возможно, это связано с содержанием большого количества эмульгатора и стабилизатора и малым размером частиц этих

латексов. Малый размер частиц препятствует получению центрифугированием или отстаиванием концентратов латекса, содержащих более 30 % полимера. Бутадиен-стирольный латекс обладает стойкостью в интервале температур от точки замерзания (-10 до -12 °С) до 65-70 °С. По сравнению с натуральным латексом он более морозостоек благодаря содержащемуся в нем эмульгирующему мылу [4]. Эмульгаторы типа мыл можно разрушить добавлением к латексу водных растворов солей щелочных металлов и последующей обработкой разбавленной кислотой [53]. Электролит приводит к агрегированию частиц латекса, т. е. к укрупнению их размеров. Мыло на поверхности каждой частицы при подкислении превращается в жирную кислоту. В результате стабильность системы нарушается и частицы каучука коагулируют, образуя пористые частицы коагулюма. Форма и размер этих пористых частиц имеют важное значение для последующей обработки полимера (промывки, сушки). Благодаря большой удельной поверхности крошки отмывка кислоты и соли, а также удаление влаги значительно облегчаются.

Известно [52, 62], что процесс выделения каучука может протекать по-разному с точки зрения морфологии получаемых продуктов:

1) образование флокул – микроскопических скоплений, состоящих из прочносвязанных между собой исходных частиц – флокуляция;

2) образование крупных комков или зерен полимера, содержащих обычно различные количества водной фазы - коагуляция;

3) слияние нескольких частиц в одну глобулу более крупных размеров, не содержащую водной фазы - агрегация. В этом случае (в отличие от первых двух и четвертого) коллоидная структура латекса сохраняется. Более того, вследствие уменьшения суммарной поверхности раздела и, следовательно, возрастания адсорбционной насыщенности, латекс становится более устойчивым.

4) превращение латекса в визуально однородный полужидкий гель - желатинирование, сопровождающееся постепенным самопроизвольным уплотнением геля.

Традиционные методы получения каучука из эмульсионного латекса (подкисление серной кислотой с последующей коагуляцией хлоридом натрия) приводят к необратимому загрязнению водоемов и ухудшению их экологического состояния из-за большого расхода хлорида натрия (190-300 кг на 1 т выделяемого каучука). Кроме того, хлорид натрия оказывает отрицательное влияние на работу биологических сооружений, угнетая работу аэротенков [67].

Известны способы бессолевого коагуляции латекса. При этом наиболее часто используют белковые и синтетические аминные коагулянты.

Белковые коагулянты являются биологически разлагаемыми и доступными, однако для предупреждения от загнивания необходима их консервация и тщательная дезинфекция оборудования при их хранении и использовании [46, 67, 68]. Синтетические аминные – являются биологически неразлагаемыми и представляют особую опасность для окружающей среды. Из-за их растворимости в воде или в кислой среде, они способны вымываться в серум при коагуляции и накапливаться в водоемах [69].

Из неорганических коагулянтов взамен хлориду натрия в качестве коагулянтов используют соли многовалентных металлов – алюминия, кальция и магния, олова.

Однако соли алюминия обладают высокой токсичностью. ПДК Al^{3+} для воды объектов рыбохозяйственного значения очень низкая и составляет 0,04 мг/л, что, к примеру, в 4500 раз ниже, чем ПДК для ионов кальция [46, 70].

Катион олова +4 проявляет свою высокую коагулирующую способность лишь при пониженных температурах. При температуре коагуляции 2 °С расход хлорида олова, требуемый для полного выделения каучука из латекса, составляет 6 кг/т каучука (что ниже расхода хлорида алюминия, имеющего

заряд катиона +3). Повышение температуры до 20 °С и выше приводит к возрастанию расхода хлорида олова, и оно практически полностью теряет свое преимущество как коагулянт в сравнении с хлоридом алюминия [66].

Для промышленности СК наибольший интерес представляют соли кальция и магния (магний хлористый, магний сернокислый, кальций хлористый) и с точки зрения экологичности и технологичности стадии выделения эмульсионных каучуков из латексов [67].

Достоинством солей кальция и магния является доступность, низкая стоимость, относительно малый расход на коагуляцию, нетоксичность.

Известен способ [71] выделения каучука из латекса без предварительного его подкисления серной кислотой с использованием солей двух- и более валентных металлов (цинка, кадмия, кальция бария, магния). При этом на поверхности и внутри крошки каучука осаждаются нерастворимые соли карбоновых кислот, которые способствуют улучшенной перерабатываемости каучука. Наилучшие результаты получаются при использовании нитрата магния, превосходя при этом кальций хлористый и систему хлористый натрий - серная кислота.

Способы выделения каучуков с применением солей магния и кальция без добавления кислоты при коагуляции имеют ряд достоинств, заключающихся в улучшении смешения латекса с наполнителями, повышение устойчивости к окислению в сравнении с каучуками, выделенными хлоридом натрия, снижении отрицательного влияния на окружающую среду. Недостатками данного метода является нестандартность каучука по содержанию связанных органических кислот (мыла органических кислот) и повышенная зольность каучука.

Таким образом, можно сделать вывод, что соли двухвалентных металлов, а именно кальция и магния, являются перспективными коагулянтами. К их достоинствам можно отнести невысокий расход и возможность проведения процесса выделения каучука из латекса без подкисления системы, что значительно снижает экологическую нагрузку на окружающую среду.

1.4. Жидкофазное наполнение эмульсионных каучуков минеральными наполнителями

В течение нескольких последних десятилетий развивается направление получения наполненного каучука путем смешения латекса с наполнителем и последующей его коагуляцией.

Наполнение на стадии латекса обеспечивает возможность осуществления малоэнергоёмкого процесса тонкого смешения, независимо от пластичности каучука без увеличения энергетических затрат даже при использовании частично сшитого полимера [4,10].

Преимуществами жидкофазного наполнения являются [72, 74-76]:

- улучшение однородности распределения наполнителя в каучуке, вызывающее улучшение физико-механических показателей и технологических свойств резин (более высокая скорость шприцевания и каландрования, устранение подвулканизации смесей);

- сокращение продолжительности цикла смешения на 25-30 %, некоторое снижение расхода электроэнергии и повышение производительности смесительного оборудования;

- улучшение условий труда на предприятиях по производству резинотехнических изделий.

Недостатком способов получения наполненных эластомерных композиций на стадии латекса является приготовление дисперсий наполнителя с использованием диспергатора и дополнительное введение в латекс коагулянта, вследствие чего повышаются требования к промывке каучука и очистке сточной воды. Несмотря на это введение наполнителя в латекс позволяет получить оптимальную степень диспергирования более удобным и дешевым путем по сравнению с введением наполнителя в твердые каучуки на смесительном оборудовании.

Наиболее известны методы жидкофазного наполнения эмульсионных каучуков с использованием технического углерода. Такие «влажные» методики

зачастую применяются в случае синтетического эластомера, такого как бутадиен-стирольный каучук. Наполненный каучук получают путем смешения латекса с суспензией технического углерода и последующей коагуляцией раствором соли и кислоты с рН от 2,5 до 4, до получения мелкой крошки каучука [77, 78]. Однако применение соли отрицательно влияет на свойства маточных смесей.

Помимо выбора коагулирующего агента, необходимо уделять большое внимание выбору диспергатора. Так, например применение сульфоната лигнина ухудшает качество маточных смесей и полученных на их основе протекторных резин [2].

Известен способ [79] получения наполненного каучука без использования коагулянтов, включающий смешение бутадиен-стирольного латекса с дисперсией техуглерода, полученной диспергированием наполнителя компонентами сточных воды с узла коагуляции бутадиен-стирольных каучуков. Причем диспергирование проводят при рН – 2,0-4,0 в ультразвуковом диспергаторе. Полученную дисперсию техуглерода подщелачивают до рН –7,0-9,0 и подвергают стабилизации. Данный способ позволяет снизить себестоимость процесса, получить однородную суспензию для полимерных систем и повысить физико-механические показатели резинотехнических изделий.

Несмотря на распространенность резин наполненных техническим углеродом, также разрабатываются способы получения маточных смесей на стадии латекса с использованием минеральных наполнителей.

Разработан способ [80] наполнения каучука в латексе, согласно которому в качестве наполнителей используют ультрадисперсные порошки карбонатов двухвалентных металлов или сульфата кальция, полученные осаждением в водной среде в присутствии ПАВ или осаждением непосредственно в латексе с последующей его коагуляцией по стандартной методике (хлоридом натрия и серной кислотой). Причем прочность резин на основе каучука СКС-30АРК,

содержащего 1 мас. ч. осажденного сульфата кальция, примерно в 2 раза больше, чем у резин на основе исходного каучука.

Некоторые зарубежные фирмы, например Bayer AG, Degussa AG, разработали способы жидкофазного наполнения каучуков белыми сажами [81, 82], которые заключаются в смешении при определенной температуре латекса с сухой белой сажей или суспензией в воде. Основная проблема заключается в гидрофильности белой сажи, а наличие воды на ее поверхности создает определенные трудности при введении в каучук. В работе [18] представлен метод жидкофазного смешения растворных бутадиен-стирольных каучуков с суспензией белой сажи на основе гексана, в котором для повышения совместимости каучука с наполнителем используются агенты совмещения – ПАВ, органосиланы, масла. Полученные композиции по технологическим и физико-механическим показателям превосходят образцы композиций, полученных фирмой Degussa AG, которая является одной из ведущих мировых производителей белой сажи и смесей на ее основе.

Другой способ приготовления каучуковых маточных смесей на основе эмульсионного каучука и белой сажи, представлен в работе [83]. Сущность метода заключается в смешении водной суспензии кремнийкислотного наполнителя и эмульсии каучука с последующим совместным осаждением полученной крошки. При этом на стадии приготовления суспензии проводят гидрофобизацию наполнителя полисилоксановыми добавками в углеводородном растворителе. Недостатком является проведение длительных операций модификации кремнийкислотного наполнителя и его дороговизна.

Известен способ получения наполненной крошки каучука путем смешения латекса с водной суспензией осажденного диоксида кремния, последующей коагуляцией смеси и сушкой. Для повышения степени диспергирования наполнителя в каучуковой матрице процессы приготовления водной суспензии наполнителя и ее смешения с латексом проводят с применением ультразвука [70].

Из способов приготовления эластомерных композиций с использованием мела известен способ [85] получения эмульсионных порошкообразных каучуков, заключающийся в коагуляции смеси карбоксилатного и некарбоксилатного латекса соединениями щелочноземельных металлов в присутствии антиагломерантов, антиоксидантов и наполнителя с последующим удалением влаги. В качестве антиагломеранта используют стеарат кальция и стеарат цинка. Количество наполнителей выдерживают в пределах от 3 до 10 % на сухое вещество. Недостатком является использование дорогостоящего карбоксилатного латекса специального назначения, который производится в ограниченном количестве с определенным количеством карбоксильных групп.

Помимо улучшения диспергирования наполнителя по полимерной фазе и уменьшения энергетических затрат метод жидкофазного наполнения каучука позволяет получить композиции с высоким содержанием наполнителя до 500 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Однако, введение в латексы, например, техуглерода и коллоидной кремнекислоты возможно лишь в небольших количествах порядка 15-30 мас. ч. [86].

Известны высоконаполненные композиции, полученные на основе латекса натурального каучука и шунгита, который в своем составе содержит и гидрофобный (углерод в различных модификациях) и гидрофильные (оксиды металлов и оксид кремния) компоненты, что позволяет частицам хорошо распределяться в гидрофобных (внутренняя часть глобулы – частицы каучука) и гидрофильных (вода и белковая оболочка глобулы) частях латекса [24]. Максимально возможное содержание наполнителя в композициях 200 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

В источнике [87] описан способ получения высоконаполненных эластомерных композиций с использованием органоминерального наполнителя – керогена, который содержит в своем объеме 30 мас. % минеральной части (минералов, карбонатов, алюмосиликатов и т.п.) и 70 мас. % органического вещества. Применение керогена упрощает стадию совмещения наполнителя с

каучуком и исключает введение коагулирующих агентов в процессе смешения с латексом, что позволяет достичь хорошего распределения его по полимерной фазе.

Способ изготовления наполненных каучуков оказывает существенное влияние на их химический состав, распределение наполнителя, степень его диспергирования, прочность взаимодействия с полимером, пластические и эластические свойства каучуков, технологические свойства смесей и технические свойства резин. Наполнение каучуков на стадии латекса на сегодняшний день является актуальным и развивающимся направлением. Жидкофазным методом можно получить композиции с практически любым наполнителем равномерно распределённым по полимерной фазе, при этом степень наполнения может изменяться в широких пределах.

1.5. Переработка эластомерных композиций в высокоскоростном оборудовании

Для получения резины с заданным комплексом свойств готовят резиновую смесь – композицию каучуков и ингредиентов определенного состава. Переработка эластомерных композиций в изделия связана с решением широкого круга задач – это нагрев и охлаждение, структурные и фазовые изменения в материалах, процессы ориентации и релаксации, формование и придание определенной формы, возникновение различного рода напряжений, приводящих к усадочным явлениям и искажению формы готового изделия [8, 88].

Для получения резиновых смесей используется разнообразное перерабатывающее оборудование как периодического, так и непрерывного действия [89-91].

До 1920 г. в качестве смесительного оборудования на производстве применялись вальцы. Каучук обрабатывали путем многократного пропуска между валками для увеличения пластичности, затем равномерно по длине валка

вводили компоненты (например, технический углерод), которые, проходя с каучуком через узкий зазор, подвергались деформациям сжатия и сдвига.

Для уменьшения продолжительности цикла смешения и экологизации производства были разработаны резиносмесители – машины закрытого типа. Рабочими органами таких смесителей являются два или более роторов, помещенные в камеру и вращающиеся навстречу друг другу. Процесс переработки идет не только в пространстве между валками (роторами), но и по всему объему смесительной камеры [91].

В шинной промышленности, где рецептура смеси меняется мало, в основном используются резиносмесители с тангенциальными роторами, в которых резка материала осуществляется на участке между ротором и кожухом. При производстве резинотехнических изделий, где часто меняется рецептура смесей, а также для производства фторкаучуков используются резиносмесители со взаимозацепляющимися роторами. Такая конструкция обеспечивает более интенсивное смешение при меньшем износе рабочей зоны [89, 90, 92, 173].

Смешивание каучуков в больших закрытых резиносмесителях часто приводит к снижению молекулярной массы низковязкой непрерывной фазы под действием механического сдвига, однако отдельные диспергированные частицы каучука остаются почти не тронутыми. В процессе смешения эти вязкие и упругие частицы просто вытягиваются, попадая в зазор между ротором и стенкой смесителя, а после прохождения зазора быстро восстанавливают свою первоначальную форму [89, 173].

Диспергирование ингредиентов в полимере происходит в результате воздействия на частицы диспергируемой фазы напряжений сдвига, возникающих вследствие существования относительного движения в системе полимер — частица. Увеличение напряжений сдвига всегда способствует интенсификации процесса. Для каждой системы существует свое критическое

напряжение сдвига, ниже которого оно не происходит. При недостаточном диспергировании могут ухудшиться свойства вулканизатов [94].

Другим видом перерабатывающего оборудования являются червячные машины (экструдеры). Их применяют для пластикации и гранулирования каучуков, а также для приготовления резиновых смесей и их формования [89-91].

Возможно использование червячных машин для удаления влаги при однократном пропуске каучука через машину. Вследствие трения каучука о стенки камеры и о поверхность червяка, а также в результате внутреннего трения происходит интенсивное нагревание каучука, влага удаляется через щели корпуса. Для отсоса паров воды червячные машины снабжаются вакуумными камерами. В этом случае ликвидируются воздушные выбросы в атмосферу, упрощается обслуживание оборудования, сокращаются производственные площади [95-97].

Известны [92, 98] конструкции червячных машин предназначенных как для отжима, так и для термической сушки каучука. Удаление влаги каучука осуществляется как механическим отжимом, так и выбросом перегретых паров при сбросе давления.

В процессе переработки в готовые изделия полимеры подвергаются воздействию высоких температур и значительных сдвиговых усилий.

Знание реологических свойств эластомеров позволяет сформулировать условия, необходимые для получения конечного изделия, и облегчает выбор перерабатывающего оборудования. Своеобразие реологических свойств полимеров состоит в том, что этим материалам одновременно присущи свойства как твердых, так и жидких тел. При приложении внешнего усилия к полимеру в нем одновременно развиваются обратимые (упругая, высокоэластическая) деформации и необратимая деформация вязкого течения. При переработке резиновых смесей на производственном оборудовании,

наблюдается аномалия вязкости, т. е. с увеличением скорости сдвига вязкость не остается постоянной [99, 100, 178].

Бутадиен-стирольные каучуки относятся к аморфным полимерам и существуют в трех физических состояниях – стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем, без резких переходов между ними. В условиях переработки (80–100 °С и 10^{-1} – 10^2 с⁻¹) они находятся частично или полностью в высокоэластичном состоянии [89]. При этом их вязкость составляет 10^3 – 10^4 Па·с. Каучуки, наполненные техническим углеродом, кроме того, проявляют тиксотропные свойства и свойства твердого тела (предел текучести, граничное скольжение и др.).

Каучуки перерабатывают при температурах, соответствующих области перехода от высокоэластического состояния в вязкотекучее [94], где реализуются высокоэластические деформации, которые приводят к аномалиям и специфическим трудностям при смешении, вальцевании, каландровании. Эти аномалии выражаются в проскальзывании каучуков и смесей по роторам и валкам, в значительном эластическом восстановлении (до 100 % и более), искажающем форму заготовок, а также явлении «каркасности» (когезионной прочности) и в других элементах, присущих поведению твердых тел. Температурная область переработки каучуков и резиновых смесей находится между температурой течения 150–200 °С и температурой стеклования минус 100 – минус 50 °С. Течение полимера под действием собственного веса, зависит, в основном, от его молекулярной массы.

При деформировании эластомеров большую роль играют нестационарные эффекты, развивающиеся в период, когда напряжение сдвига еще не достигло или уже превысило устойчивое значение. Пока скорость деформации мала, элементы флуктуационной структуры успевают перегруппировываться в процессе развивающегося течения, и напряжение монотонно повышается вплоть до своего асимптотического значения. При больших скоростях эти элементы упруго деформируются вплоть до достижения максимума

напряжения, а затем, тиксотропно распадаясь, обуславливают резкое его падение [101].

Введение наполнителей приводит к увеличению вязкости резиновых смесей и усилению их тиксотропных свойств. Если образец наполненной резины растянуть несколько раз, он значительно смягчается [89, 92, 94]. В наполненных резиновых смесях увеличение содержания пластификатора приводит к снижению эффективной вязкости и повышению критической скорости сдвига. Для обеспечения более равномерного распределения компонентов в смеси необходимо периодически изменять направление деформации сдвига, что будет способствовать усреднению содержания компонентов во всем объеме смеси.

Получение и переработка в скоростном оборудовании наполненных каучуков при максимально возможном содержании минеральных наполнителей ограничена высокой вязкостью и жесткостью системы, механодеструкцией полимерной фазы, а также низкими технико-экономическими показателями процесса.

Снижение доли полимерной фазы в наполненной эластомерной системе способствует ограничению подвижности ее макромолекул и агрегатов, которые являются ответственными при течении в рабочих органах перерабатывающего оборудования [177]. Следует отметить, что эмульсионные бутадиен-стирольные каучуки, структура которых характеризуется высокой разветвленностью, значительным числом контактов и зацеплений между макромолекулами, неспособны к течению по вязкому механизму.

Неустойчивое течение является специфическим реологическим поведением полимерных систем и играет важную роль в технической практике, так как ограничивает производительность экструзионного оборудования. Интенсивность проявления неустойчивого течения находится в прямой зависимости от скорости деформирования: чем выше скорость, тем больше величина дефектов на поверхности экструдата [102].

Разновидностями режима неустойчивого течения при высоких скоростях деформирования являются «пробковое» и «стержневое» течение. При режиме «пробкового» течения полимер находится в состоянии вынужденной высокоэластичности, в результате чего литье под давлением затруднено. Для «стержневого» течения характерна экструзия материала по прослойке пластификатора, плохо совместимого с высокомолекулярными компонентами системы [94, 102].

В источниках [103-107] изучены реологические свойства высоконаполненных эластомерных композиций, полученных на стадии латекса.

В [106] исследовано поведение композиций, наполненных отработанным активированным углем. При деформировании в круглом канале сначала происходит резкое возрастание усилий, которые связаны с разрушением структурных элементов наполненной полимерной системы, затем отмечается вязкое течение при стабильном усилии, наполненный каучук с предварительно разрушенной структурой приобретает подвижность сегментов макромолекул. Увеличение степени наполнения и возрастание скорости деформации способствует проявлению ярко выраженной аномалии вязкости. Чем выше степень наполнения, тем выше угол наклона кривой. Угол наклона кривых течения наполненных полимерных систем характеризует проявление аномалии вязкости, которая в свою очередь зависит от структурных характеристик наполненной полимерной системы, в том числе и ее полимерной фазы. Повышение скорости сдвига при деформировании каучука, содержащего 150 мас. ч. активированного угля, способствует возникновению критических напряжений сдвига свыше $\tau = 5,33$ Па, при котором практически всегда наблюдается срыв струи независимо от состава полимерной системы.

При деформировании в круглом канале эмульсионного бутадиен-стирольного каучука, наполненного активным техуглеродом марки К-354, течение сопровождается структурными изменениями в эластомерной фазе, так как в температурном интервале от 90 до 145 °С доминирует механодеструкция,

сопровождающаяся образованием углеродкаучукового геля, а в интервале от 145 до 190 °С отмечается механотермическая деструкция, при этом отмечены различные значения энергии активации течения: в температурной области 90-145 °С энергия активации “кажущегося” течения при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 2,0 \text{ с}^{-1}$ составляет $E = 4,8 \text{ кДж/моль}$, а для области 145-190 °С – $E = 12,1 \text{ кДж/моль}$ [103].

В источнике [107] на примере бутадиен-стирольного каучука, наполненного печным техуглеродом, определено влияние способа наполнения на структурные свойства каучука. При обработке на вальцах происходит механический разрыв и окислительная деструкция молекул полимера с последующим взаимодействием образующихся свободных радикалов с активными центрами техуглерода. Такие же структурные изменения проявляются для каучуков, наполненных на стадии латекса с отмывкой от ПАВ и механическим обезвоживанием. Содержание углерод-каучукового геля в таких каучуках находится на уровне, близком к традиционному способу их наполнения.

В источнике [105] рассмотрены адгезионно-фрикционные свойства высоконаполненных композиций в ходе изучения бутадиен-стирольных каучуков, наполненных отработанными ионообменными материалами. Отмечено, что хорошая перерабатываемость наблюдается при температуре 353 К и содержании пластификатора 18,6 об. % при соотношении полимер:наполнитель 100:250 мас. ч. Низкая адгезионная связь наполненной полимерной системы со стенками рабочей камеры смесителя «Брабендер» и высокая вязкость, обусловленная жесткостью наполненных бутадиен-стирольных каучуков, не содержащих в своем составе пластификатора, приводит к тому, что при переработке не развиваются пластические деформации, наблюдается эффект проскальзывания. Повышение температуры до 413 К при переработке уменьшает значения обрабатываемости, что связано с

увеличением сцепления высоконаполненного каучука с поверхностью рабочей камеры.

Таким образом, для правильного выбора условий переработки и эксплуатации полимерных материалов необходимо: обеспечить деформацию и напряжение сдвига, достаточные для смешения и диспергирования, но не приводящие к перепластикации смеси; определить оптимальные температурные условия процесса, от которых зависят напряжения сдвига и расход энергии при смешении.

1.6. Модификация асфальтобетона полимерными материалами

В связи с ежегодным увеличением количества автотранспорта, объемов перевозок пассажиров и грузов нагрузка на покрытие из асфальтобетона постоянно возрастает. Качество асфальтобетонов определяется, главным образом, качеством битумных вяжущих, исследователи и дорожники-практики многих развитых стран пришли к выводу о целесообразности замены обычных битумов битумами, модифицированными полимерами [108, 109].

Существуют два механизма образования полимербитумного вяжущего (ПБВ) в зависимости от состава и строения полимерных добавок [109, 110].

1. Модифицирующие добавки, изменяющие физико-механические свойства и структуру вяжущего, при этом компоненты системы битум - полимер вступают между собой в химическое взаимодействие, в результате чего образуется единая пространственная структура.

2. Модифицирующие добавки, действующие как армирующий элемент, при этом компоненты не вступают между собой в химическое взаимодействие, в полимербитумной композиции образуются независимые пространственные структуры. Такие добавки повышают механические свойства и температурную устойчивость вяжущего и разделяются по форме частиц на волокнистые и порошкообразные наполнители.

В обоих случаях полимерные модификаторы должны отвечать следующим основным требованиям: теплоустойчивость в диапазоне температур $-40...+70$ °С, температура плавления менее 170 °С, устойчивость против деструкции и старения, адгезия к минеральным материалам.

Полимеры вводят в битум разными способами: в виде порошка или раствора в нагретый битум или в минеральный материал до его объединения с битумом [110-112].

Среди термоэластичных полимеров, используемых для модификации битума, ведущая роль принадлежит термопластам, эластомерам и термоэластопластам [113-119].

Принципиальный механизм регулирования свойств битума разными полимерами одинаковый. Он состоит в создании более-менее развитой сетки полимера в битуме, в который он добавляется. Результаты модификации в каждом отдельном случае зависят от совместимости полимера и битума, их количественного соотношения, температурных режимов приготовления [109].

Термопласты модифицируют битум, создавая в нем жесткую пространственную сетку, сопротивляющуюся деформированию. К ним относятся атактический полипропилен (АПП), этиленвинилацетат (EVA) – полукристаллический сополимер, применяемый за рубежом в течение 25 лет, Элвалой АМ, Вископласт-S и др. Непрерывная пространственная сетка термопласта образуется при его содержании в вяжущем около 6 %. Термопласты повышают когезию, теплостойкость, эластичность, адгезионные свойства, снижают хрупкость вяжущего при отрицательных температурах. Большинство термопластов хорошо растворяются в битуме при температуре $150...170$ °С [108-118].

Термоэластопласты (блоксополимеры бутадиена и стирола типа СБС) – это гранулированные в виде порошка или крошки аморфные полимеры линейного или разветвленного строения. К ним относятся дивинилстирольные термоэластопласты ДСТ 30-01, ДСТ 30Р-01 Воронежского завода СК, Кратон,

Солпрен 411 и др. Блоки полистирола трехблочных молекул типа СБС, расположенные по краям, ассоциируя друг с другом, образуют объемы стеклообразного полистирола, с которыми химически связан окружающий их эластомер – полибутадиен. Сшивание полимерных цепей химическими связями создает пространственную сетчатую структуру. В начале исследований и производственного использования полимеров их содержание в битуме обычно не превышало 5 %. Это было связано с большой стоимостью кондиционных полимеров и технологическими трудностями производственного изготовления ПБВ, необходимостью использования специальных смесителей. В Украине и России до настоящего времени целесообразным считается вводить в битум не более 3,5 % СБС, хотя такое ограничение не позволяет раскрыть весь спектр влияния полимера на свойства БМП [113, 117-119].

Изучено [112,114] влияние полимеров СБС и адгезионных добавок на свойства битумов. Введение данных модификаторов усиливает сцепление с минеральной поверхностью. Однако, чем больше содержания в битуме полимера, тем меньше влияние на сцепления оказывают адгезионные добавки.

Эластомеры обладают ярко выраженными упругими свойствами и как модификаторы битума придают ему способность к обратимому деформированию. К ним относятся натуральный и синтетический каучуки (бутадиенстирольные, изопреновые, полиизобутилен и др.), «Каудест-Д». Добавки эластомеров вводят в битумы в количестве 2-7 % преимущественно в виде растворов в углеводородных растворителях или маслах. Синтетические каучуки увеличивают растяжимость и эластичность, повышают тепло – и трещиностойкость, пластичность при низких температурах и устойчивость битума к старению [118].

Известны способы модифицирования битумов и битумо-минеральных композиций с использованием регенерированной резины и резиновой крошки, полученной путем вторичной переработки автомобильных шин и других резинотехнических изделий [108, 110]. Измельченную резину в

порошкообразном состоянии вводят в количестве 3-5 % при температуре 150-250 °С. Реологические свойства резинобитумных композиций в значительной мере зависят от условий смешения, которое может осуществляться в механических мешалках, паром или кавитационным способом. Для асфальтобетонов с добавками резины характерна высокая эластичность, трещиностойкость и динамическая прочность. Наибольший эффект модифицирования резиновой крошкой достигается в высоковязких битумах (БНД 40/60), что проявляется в более значительном расширении интервалов пластичности резинобитумных композиций. Повышение температуры смешения резинового модификатора с нефтяным компонентом способствует повышению температуры размягчения композиций и снижению температуры хрупкости и растрескивания [108, 110].

Однако при использовании резиновой крошки приходится учитывать тот факт, что каучук находится в основном в вулканизированном состоянии и даже при самом мелком помоле (менее 1 мм) крошка полностью не растворяется в битуме [120, 123].

Полимербитумное вяжущее при рациональном подборе компонентов и режима их смешения улучшает свойства асфальтобетона, такие, как прочность, теплостойкость, деформационную устойчивость и др. В работе [122] отражено влияние каучуков разных марок на свойства асфальтобетона. Наилучшие значения показателя были установлены при применении 2,5-3 % по массе каучуков типа СКД, СКС-30 АРКПН, СКС-30 АРКМ-27 и СКС-30 АРКМ-15, а также термоэластопласта ДСТ 30-01. Наименьший эффект наблюдался при минимальном содержании добавки (2 мас. %), а также при использовании каучука СКС-30 АРКПН. Для всех модификаторов, положительно повлиявших на прочность асфальтобетона при повышенной температуре, показатели сцепления и угла внутреннего трения имеют наилучшие значения, как у исходных составов асфальтобетона, так и после старения.

Исследовано влияние добавок на свойства асфальтобетона, вводимых непосредственно в минеральный материал до его объединения с битумом [121]. При добавлении полимерной добавки непосредственно в смеситель незначительно увеличивается ее количество. Например, рекомендуемое количество ButonalNS 104 при модификации битума составляет 1,8-2,3 % в пересчете на твердый полимер, а при введении непосредственно в смеситель - 2,3-2,8 % [120, 121]. Это обусловлено тем, что при добавлении к минеральной части модифицированного битума полимер равномерно распределяется по всей смеси при требуемой толщине пленки вяжущего. Для достижения того же эффекта непосредственно в смесь требуется вводить большее количество полимера. По мнению авторов [121], увеличение расхода модифицирующей добавки окупается простотой применения (не требуется дорогостоящее оборудование для модификации битума) и снижением энергоемкости приготовления смеси.

Из всех перечисленных полимерных модификаторов, повышающих свойства асфальтобетона, в настоящее время наибольшее применение нашли полимеры СБС. Однако технология применения данного модификатора не всегда может быть реализована из-за недостатка финансовых средств, отсутствия необходимого оборудования. Поэтому проблема модификации асфальтобетона остается актуальной. Важнейшим направлением в создании и совершенствовании существующих дорожно-строительных технологий является использование вторичных материальных и топливно-энергетических ресурсов.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исходные продукты и их характеристика

2.1.1. Химически осажденный карбонат кальция

В качестве наполнителя эластомерных композиций использовали химически осажденный (конверсионный) карбонат кальция (мел) – побочный продукт при производстве нитроаммофоски из апатитового сырья на заводе ОАО «Минудобрения» (г. Россошь, Воронежская обл.).

По технологическому регламенту производства нитроаммофоски (азофоски) № 20 мел – твердый отход производства, относится к IV классу опасности и обладает показателями, приведенными в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав конверсионного мела

<i>№ n/n</i>	<i>Показатель</i>	<i>Значения</i>
1.	Массовая доля карбоната кальция, %, не менее	85,00
2.	Массовая доля нитрата аммония, %, не более	1,45
3.	Массовая доля воды, %, не более	15,00

2.1.2. Высшие жирные карбоновые кислоты

Для придания гидрофобных свойств химически осажденному мелу использовали жирные кислоты: стеариновую (марка Т-32) и олеиновую (марка В-14).

В производстве резиновых изделий жирные кислоты используются как компоненты полифункционального действия, выступают одновременно в роли активатора ускорителей вулканизации, диспергатора наполнителей и мягчителя резиновых смесей.

Стеариновая кислота (октадекановая кислота) – одноосновная карбоновая кислота алифатического ряда, отвечающая формуле $C_{17}H_{35}COOH$. Состав и свойства стеариновой кислоты представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Состав и свойства стеариновой кислоты марки Т-32 (согласно ГОСТ 6484-96)

<i>Наименование показателя</i>	<i>Характеристика</i>
Внешний вид	Хлопья, порошок
Цвет	Белый со слегка желтоватым оттенком
Механические примеси	Отсутствуют
Прозрачность при температуре 70° С	Прозрачная
Йодное число гI ₂ /100 г не более	32
Массовая доля неомыленных веществ, %, не более	0,7
Температура застывания, °С, не ниже	53,0
Кислотное число, мг КОН/г	192-210
Массовая доля влаги, %, не более	0,2
Массовая доля золы, %, не более	0,02

Олеиновая кислота – мононенасыщенная жирная кислота, отвечающая формуле C₁₇H₃₃COOH. Физико-химические свойства олеиновой кислоты представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Физико-химические свойства олеиновой кислоты (согласно ГОСТ 7580-91)

<i>Наименование показателя</i>	<i>Характеристика</i>
Цветное число, мг йода не более	70
Массовая доля жирных кислот в безводном продукте, %, не менее	97,4
Массовая доля неомыляемых и неомыленных веществ, %, не более	2,5
Массовая доля золы, %, не более	0,1
Массовая доля влаги, %, не более	0,5
Йодное число г I ₂ /100 г не более	85-105
Кислотное число, мг КОН/г	185-200
Число омыления, мг КОН/г	185-200
Температура застывания, °С, не более	14

2.1.3 Латекс СКС-30АРК

В качестве полимерной основы использовали латекс с производства каучука СКС-30АРК, характеристики которого представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4

Свойства и химический состав латекса СКС-30АРК (согласно ТУ 38.103136-82)

<i>Качественные показатели</i>	<i>Значения</i>
Водородный показатель рН, усл. ед.	9,5
Вязкость полимера по Муни, усл. ед.	47 ÷ 56
Вязкость латекса, сП	18 ÷ 20
Содержание связанного стирола, мас. %	22 ÷ 25
Содержание сухого остатка, мас. %	не менее 20
Содержание золы, мас. %	0,2 ÷ 2,0
Содержание летучих веществ /при 105 °С/, мас. %	0 ÷ 1,0
Содержание железа, мас. %	0,0005 ÷ 0,02
Свободные смоляные или жирные кислоты, мас. %	0,0 ÷ 0,8
Связанные смоляные или жирные кислоты, мас. %	3,0 ÷ 4,5
Содержание лейканол, мас. %	0,3 ÷ 0,35
Содержание стабилизатора, мас. %	1,5 ÷ 2,3

2.2. Описание лабораторной установки

Процесс получения высоконаполненных эластомерных композиций на основе латекса эмульсионного бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК и модифицированного химически осажденного карбоната кальция можно разделить на стадии:

1. Получение карбонатного наполнителя на основе химически осажденного карбоната кальция.
2. Совмещение наполнителя с каучуком на стадии латекса и проведение процесса коагуляции.
3. Отделение от воды и сушка наполненной крошки каучука.

Исследование процесса гидрофобизации и измельчения химически осажденного карбоната кальция проводили двумя способами в шаровой мельнице и лабораторном смесителе с мешалкой лопастного типа.

Барabanные (шаровые) мельницы (рисунок 2.1) используются для измельчения материалов с начальным размером частиц 1-5 мм и конечным – до единиц и долей микрометра.

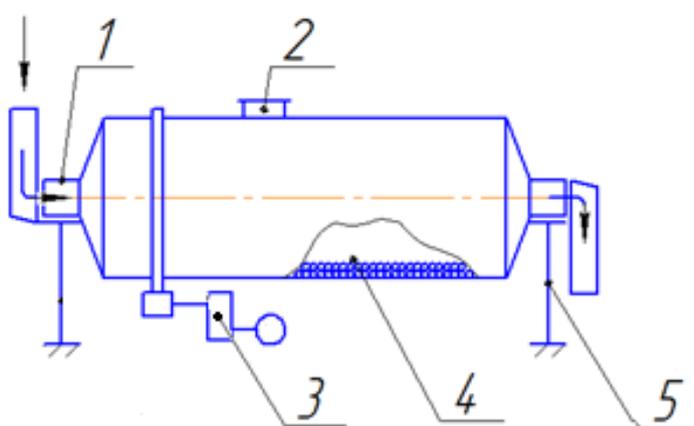


Рисунок 2.1 Шаровая мельница

1 – цапфа барабана полая; 2 – барабан; 3 – привод; 4 – загрузка мелющих тел;
5 – опора

Материал измельчается внутри полого вращающегося барабана. При вращении мелющие тела (шары, стержни) и измельчаемый материал (называемые «загрузкой») сначала движутся по круговой траектории вместе с барабаном, а затем падают по параболе. Часть загрузки, расположенная ближе к оси вращения, скатывается вниз по подстилающим слоям. Материал измельчается в результате истирания при относительном перемещении мелющих тел и частиц материала, а также вследствие удара.

Химически осажденный карбонат кальция загружали, в количестве 800 г через люк в шаровую мельницу объемом 7850 см³. Через этот же люк проводили выгрузку готового продукта.

Для получения гидрофобного карбоната кальция и увеличения дисперсности совместно с мелом загружали жирные кислоты (стеариновую или олеиновую).

Изучение влияния гидрофобного агента и времени измельчения на дисперсный состав мела проводили методом отбора проб через каждый час в течение 8 часов. О дисперсности судили по насыпной плотности и размерам частиц.

Лабораторный смеситель (рисунок 2.2) представляет собой вертикальный цилиндрический стакан для подачи сырья со съемной крышкой, в нижней части которого на валу двигателя установлена мешалка с регулируемым числом оборотов. При приготовлении гидрофобного карбоната кальция в стакан засыпали предварительно измельченный и нагретый до температуры плавления гидрофобизатора химически осажденный карбонат кальция и гидрофобный агент, взятый в количестве 0,5-5 мас. %, и периодически перемешивали 4-5 раз в течение 2-3-х минут.

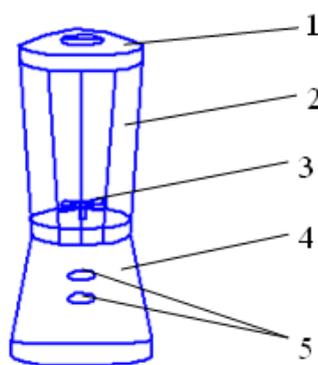


Рисунок 2.2 Лабораторный смеситель

1 –съемная крышка; 2- стакан для подачи сырья; 3 – лопастная мешалка;
4 –двигатель; 5 – кнопки переключения скоростей вращения мешалки

Процесс получения высоконаполненных эластомерных композиций проводили при использовании лабораторного смесителя с нижним перемешивающим устройством и ультразвукового излучателя (рисунок 2.3).

В латекс, нагретый до температуры 40-50 °С, при постоянном перешивании вводили необходимое количество гидрофобного карбонатного наполнителя. Коагуляцию проводили в течение 10-30 мин. до тех пор, пока не выпадет наполненная крошка каучука и весь полимер не свяжется с мелом, т.е. раствор станет прозрачным. Ультразвук способствовал процессу коагуляции и равномерному распределению наполнителя по полимерной фазе.

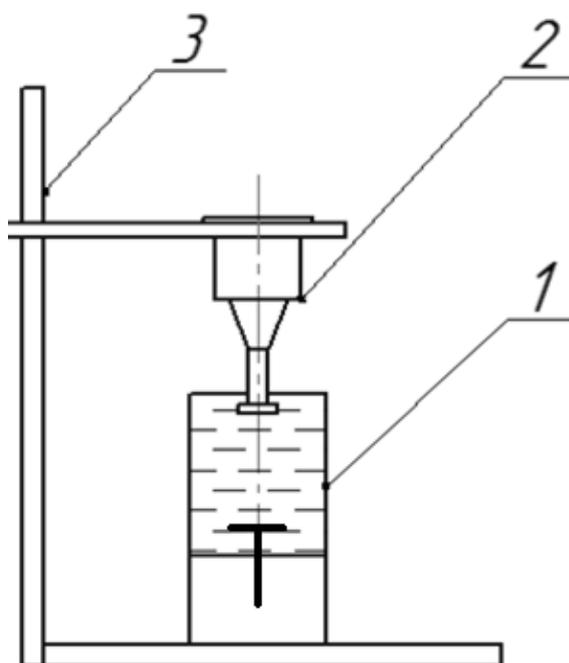


Рисунок 2.3 Установка получения наполненной крошки каучука на стадии латекса

1 – смеситель с нижним перемешивающим устройством;

2 – ультразвуковой излучатель; 3 – штатив

Крошку наполненного каучука отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального рН, отжимали и сушили в псевдооживленном слое при температуре 100-110 °С. Данный способ сушки препятствует слипанию крошки каучука и сокращает время воздействия температуры, т.е. уменьшает окислительные процессы.

2.3. Методы исследования состава и свойств химически осажденного карбоната кальция

2.3.1. Определение массовой доли веществ, нерастворимых в соляной кислоте

Пробу химически осажденного карбоната кальция массой 10-10,5 г взвешивали на аналитических весах. Затем ссыпали в стакан вместимостью 300-400 см³ и приливали 50 см³ воды, прикрыв стакан часовым стеклом, постепенно добавляли раствор соляной кислоты до прекращения выделения диоксида углерода, кипятили несколько минут и фильтровали через плотный фильтр «синяя лента». Осадок промывали водой, нагретой до кипения, до отрицательной реакции на ион хлора (проба с раствором нитрата серебра), помещали в предварительно прокаленный до постоянной массы тигель, озоляли, прокаливали при температуре 800-900°С и после охлаждения в эксикаторе взвешивали. Результат взвешивания в граммах записывали с точностью до четвертого десятичного знака.

Массовую долю веществ, нерастворимых в соляной кислоте, (X_n) в процентах вычисляли по формуле:

$$X_n = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m} \quad (2.1)$$

где m_2 – масса тигля после прокаливания с остатком, г; m_1 – масса пустого тигля, г; m – масса навески мела, г.

За результат анализа принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 20%, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

2.3.2. Определение массовой доли песка

В стакан вместимостью 0,8 дм³ вносили 110,0 г химически осажденного карбоната кальция и растворяли его в разбавленной соляной кислоте (приливая

ее небольшими порциями). Затем раствор нагревали до кипения. Осторожно заполняли стакан водой. Струю отфильтрованной воды регулировали так, чтобы скорость истечения была 1 дм^3 в 3 мин.

Содержимое стакана периодически (через 5-6 мин) перемешивали стеклянной палочкой. Образующийся осадок кремневой кислоты, который легко пристает к стенкам стакана, оттирали резиновым наконечником, что дает возможность удалить гель с промывной воды.

Воду пропускали до полного осветления жидкости, при этом вся основная масса анализируемой пробы удалялась через край стакана вместе с водой, а песок оседал на дно стакана. После этого верхний слой воды сливали, оставляя $1/3$ содержимого стакана, и фильтровали.

Остаток на беззольном фильтре промывали водой, переносили в предварительно прокаленный и взвешенный тигель прокаливали при $800-900 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Массовую долю песка (X_4) в процентах вычисляли по формуле:

$$X_4 = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m} \quad (2.2)$$

где m_1 — масса пустого тигля, г; m_2 — масса тигля после прокаливания с остатком, г; m — масса навески мела, г.

За результат анализа принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышало допустимое расхождение, равное 5 %, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

2.3.3. Определение насыпной плотности

Установку для определения насыпной плотности собирали следующим образом: сито вставляли в воронку, закрепленную на штативе. Под воронку

ставили предварительно взвешенный на технических весах измерительный цилиндр, расстояние от края воронки до цилиндра (30 ± 2) мм.

На сито помещали 50-55 г мела и просеивали его в цилиндр с помощью кисти до образования над цилиндром конуса мела. Излишек мела однократно срезали ребром линейки по уровню края цилиндра, затем цилиндр с мелом взвешивали на технических весах.

Насыпную плотность ($X_{н.п.}$) г/см³, вычисляли по формуле:

$$X_{н.п.} = \frac{m_1 - m_2}{V} \quad (2.3)$$

где m_1 — масса цилиндра с мелом, г; m_2 — масса пустого цилиндра, г; V — объем цилиндра, см³.

За результат анализа принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышало допускаемое расхождение, равное 5 %, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

2.3.4. Ситовой анализ

Размер частиц определяли сухим просеиванием по ГОСТ 20082-74.

Среднюю пробу химически осажденного мела высушивали в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре 105-110 °С и охлаждали до комнатной температуры.

Затем для отсева выделяли навески массой 50 г каждая. Навеску мела помещали на сито и производили просеивание на ситах с сетками № 02, № 014, № 0102, № 0088, № 0045 сначала встряхиванием, а затем с помощью мягкой кисти до прекращения появления частичек мела в течение 30 с на черной бумаге, помещенной под сито. Остаток на сите количественно переносили на часовое стекло и взвешивали.

Массовую долю остатка после отсева мела на каждом сите ($X_{пр.}$) в процентах вычисляли по формуле:

$$X_{\text{пр.}} = (m_1 - m_2) \cdot 100/m \quad (2.4)$$

где m – навеска мела, г; m_1 – навеска часового стекла с остатком, г; m_2 – масса часового стекла, г.

2.3.5. Определение влажности мела

Навеску химически осажденного мела массой 3 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г. помещали в предварительно высушенный до постоянной массы стаканчик и сушили в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С в течение 2 ч. Затем стаканчик с навеской мела вынимали, закрывали крышкой, охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивали. Высушивание навески мела повторяли по 30 мин, пока разница в массе при двух последовательных взвешиваниях не составляла менее 0,001 г. Для расчета принимали последние показания взвешивания.

Определение содержания влаги проводили параллельно не менее чем в двух навесках.

Содержание влаги (W) в процентах вычисляли по формуле:

$$W = (m_1 - m_2) \cdot 100/m \quad (2.5)$$

где m_1 – масса стаканчика с навеской мела до высушивания, г; m_2 – масса стаканчика с навеской мела после высушивания, г; m – навеска мела, г.

За окончательный результат анализа принимали среднее арифметическое результатов параллельных определений.

2.3.6. Определение рН водной суспензии с мелом

Пробу химически осажденного карбоната кальция массой 10 г помещали в стакан вместимостью 400 см³, добавляли 100 см³ дистиллированной воды и

перемешивали с помощью мешалки 30 с. Сразу после приготовления необходимое количество суспензии переносили в стакан вместимостью 50 см³ и проводили измерения на иономере ЭВ74.

2.3.7. Дифференциальный калориметрический анализ

Для определения тепловых эффектов взаимодействия гидрофобного карбоната кальция с водой и латексом использовали дифференциальный теплопроводящий микрокалориметр МИД-200.

В рабочую ячейку калориметра заливали дистиллированную воду объемом 50 см³, затем туда же помещали стеклянный стаканчик, плавающий на поверхности воды, с 0,5 г гидрофобного мела. Вторую ячейку, ячейку сравнения, готовили аналогично, только стеклянный стаканчик был пустой. Дифференциальная схема калориметра позволяет устранить влияние на измеряемый тепловой эффект помех, связанных с перемешиванием растворов при вращении ядра калориметра. Исследования проводили при температуре 298 К. После термостатирования системы происходило перемешивание воды и гидрофобного наполнителя, при этом производилась запись термокинетической кривой тепловыделения (теплопоглощения), сопровождающего данный процесс. Значения теплот процессов взаимодействия рассчитывали из термокинетических кривых. Количество выделяющейся или поглощающейся теплоты регистрировалось интегратором. Конечные показания интегратора пропорциональны величине теплового эффекта. Энтальпию процесса ΔH рассчитывали отнесением величины теплового эффекта к массе гидрофобного мела по формуле:

$$\Delta H = \frac{\sum W}{A \cdot m} \quad (2.6)$$

где $\sum W$ – интегральное значение энергии процесса, мВт; A – калибровочное число прибора, m – масса навески, г.

Тепловые эффекты процесса взаимодействия латекса с химически осажденным мелом проводили следующим образом. В калориметрический стакан помещали 40 см³ раствора воды и определенное количество гидрофобного карбонатного наполнителя, а в лодочку, плавающую на поверхности, 7 мл латекса. После термостатирования в течение 24 ч вода с модифицированным мелом и латекс смешивались и регистрировались тепловые эффекты их взаимодействия, которые рассчитывались в кДж на грамм скоагулированного латекса. Пленку скоагулированного латекса промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 105 °С и после охлаждения взвешивали на аналитических весах.

За окончательный результат анализа принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

2.3.8. Микроскопическое исследование

Определение размера и формы первичных частиц наполнителя является основой любого исследования в области усиления эластомеров [2].

Изучение дисперсности образцов химически осажденного карбоната кальция и карбонатных наполнителей на их основе проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе JEOL серии JSM-6610 при увеличении в 250 раз. Размер частиц наполнителей определяли при помощи линейки по микрофотографиям.

2.4. Методы исследования свойств эластомерных композиций

2.4.1. Капиллярная вискозиметрия

Для исследования реологических свойств в широком диапазоне скоростей сдвига, близких к производственным, рассматривали процесс выдавливания композитов через капилляр.

Обработка данных велась автоматически с использованием статистических критериев по следующим основным формулам:

1. Скорость сдвига, 1/с:

$$\gamma = 4 \cdot \frac{R^2}{r^2} \cdot V \quad (2.7)$$

где R – радиус поршня, мм; r – радиус капилляра, мм; V – скорость спуска поршня, мм/с.

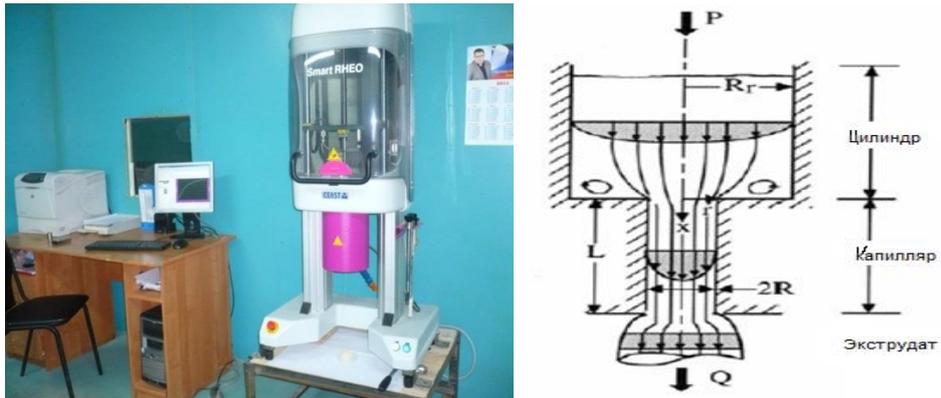


Рисунок 2.3 Капиллярный реометр «Smart RHEO-1000» и эпюра распределения давления в цилиндре прибора

2. Напряжение сдвига τ , Па:

$$\tau = \frac{F \cdot r}{2 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot L}, \quad (2.8)$$

где $F = P \cdot R^2 \cdot \pi$ – сила продавливания, Н; P – давление продавливания, МПа; L – длина капилляра, мм.

3. Вязкость, Па/с:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma}. \quad (2.9)$$

За окончательный результат анализа принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

2.4.2. Термический анализ

Термостойкость образцов определяли методами термогравиметрии (ТГ), динамической термогравиметрии (ДТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) на дериватографе Q-1500 системы Паулик-Паулик-Эрдей в атмосфере воздуха с постоянной скоростью нагрева 10 °С/мин. до 500 °С. Исследования проводили в алундовых тиглях с общей массой навески 100-110 мг. В качестве эталона использовали Al_2O_3 , прокаленный до 1500 °С.

Регулировочное устройство давало возможность равномерного нагревания печи, а достижение линейности программы нагрева печи обеспечивало воспроизводимость кривых: ДТА – дифференциальная термическая кривая; ТГ – интегральная кривая изменения массы; ДТГ – дифференциальная кривая изменения массы; Т – интегральная термическая кривая. Были выбраны следующие режимы дериватографии: чувствительность гальванометра ДТА – 1/5; чувствительность гальванометра ДТГ – 1/10; чувствительность гальванометра ТГ – 100 мг.

Значения показателей определяли при трехкратном повторе. За результат измерений брали среднее арифметическое, отклонения составили $\pm (3,0-5,0) \%$.

2.4.3. Приготовление резиновых смесей и определение физико-механических показателей вулканизатов

Приготовление резиновых смесей и определение физико-механических показателей вулканизатов проводили согласно стандартным методам:

- ИСО 2393-94 Смесей резиновые для испытания. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы.
- ГОСТ 269-66 Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний.
- ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

Для испытаний готовили образцы вулканизированной резины в форме двусторонней лопатки. Вырубку проводили штанцевым ножом с шириной узкой части 6,4 мм. Толщину образца измеряли толщиномером по ГОСТ 11358.

Упруго-прочностные свойства определяли с использованием разрывной машины. Образец закрепляли в захватах машины по установочным меткам. В ходе непрерывного растяжения образца фиксировали силу, соответствующую заданным удлинениям.

Условную прочность (f_p), в МПа вычисляли по формуле:

$$f_p = \frac{P_p}{d \cdot b_0}, \quad (2.10)$$

где P_p – сила, вызывающая разрыв образца, кгс; d – среднее значение толщины образца до испытания, м; b_0 – ширина образца до испытания, м.

Условное напряжение при заданном удлинении образцов лопаток:

$$f_p = \frac{P_c}{d \cdot b_0}. \quad (2.11)$$

где P_c — сила при заданном удлинении, кгс.

За окончательный результат анализа принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

2.4.4. Определение равновесной степени набухания

Из каждого образца вулканизата вырезали по три маленьких кусочка различной формы (прямоугольник, квадрат, трапецию) массой около 20-30 мг и помещали в бюксы, в которые заливали растворитель (толуол) примерно на треть объема, плотно закрывали крышкой и ставили в темное место для набухания образцов в течение 72 часов. Взвешивание набухших образцов

проводили на аналитических весах. Образец вынимали из растворителя пинцетом, быстро промокали фильтровальной бумагой, помещали на чашечку весов и через 30 с фиксировали вес образца. Взвешенные набухшие образцы оставляли под тягой для высушивания в течение не менее 24 ч. Массу сухих образцов определяли точным взвешиванием.

Для каждого образца рассчитывали равновесную степень набухания по формуле:

$$Q_{pсн} = \frac{(M_n - M_c) \rho_{к-ка}}{P \cdot W_c \cdot \rho_{р-ля}}, \quad (2.12)$$

где: M_n и M_c – массы набухшего и высохшего образца; P – массовая доля каучука в вулканизате (рассчитывается по рецепту смеси); $\rho_{к-ка}$ и $\rho_{р-ля}$ – плотности каучука и растворителя.

Затем рассчитывали объемную долю каучука в набухшем образце:

$$V_k = 1 / (1+Q), \quad (2.13)$$

Концентрацию отрезков молекулярных цепей в вулканизате определяли по уравнению Флори – Ренера в моль/см³:

$$N_c = \rho / M_c, \quad (2.14)$$

Молярный объем растворителя:

$$V_0 = M \cdot m / \rho_{р-ля}. \quad (2.15)$$

За окончательный результат анализа принимали среднее арифметическое результатов параллельных определений.

2.5. Методы исследования свойств полимерно-битумного вяжущего и асфальтобетона

Свойства полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) определяли по стандартным методам, принятым для оценки свойств вязких дорожных битумов:

- ГОСТ 22245–90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия;
- ГОСТ Р 52056–2003. Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров стирол-бутадиен-стирол. Технические условия;
- ГОСТ 11501–78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы;
- ГОСТ 11505–75. Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости;
- ГОСТ 1506–73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости;
- ГОСТ 11508–74. Битумы нефтяные. Метод определения сцепления битума с мрамором и песком.

Также проводили испытания на однородность и эластичность ПБВ.

Метод определения однородности заключался в погружении стеклянной палочки в подготовленную пробу ПБВ на 3-4 с, её извлечении и визуальной оценки характера стекания вяжущего с палочки. ПБВ должно стекать с палочки равномерно и на ее поверхности не должно быть сгустков, комков и крупинок. Однородность ПБВ определяли сравнением результатов трех определений. Если два из трех определений давали положительный результат, то ПБВ считали выдержавшим испытание на однородность.

Эластичность определяли при температурах 25 °С и 0 °С непосредственно после испытания образцов на растяжимость. Формы с разорвавшимися образцами снимали со штифтов и клали на дно ванны

дуктилометра с водой. С целью ускорения сокращения образцов при определении эластичности ПБВ при 25 °С температуру воды довели до $35 \pm 0,5$ °С. Затем проводили замеры (с точностью до 0,1 см) обеих частей образца от свободного конца образца до зажима формы и момента изменения длины не более чем на 0,1 см за 15 мин. При определении эластичности при 0 °С замеры проводили при температуре $0 \pm 0,5$ °С. Показатель эластичности Э в процентах вычисляли по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{(D+l)-L}{D} \cdot 100 \quad (2.16)$$

где D – растяжимость, см, при температурах 25 или 0 °С; l – длина образца до его растяжения, равная 3 см; L – сумма длин двух частей образца после их восстановления по последнему измерению, см.

Расхождение между тремя параллельными определениями не превышало 10% от среднего арифметического значения полученных результатов.

Испытания физико-механических свойств модифицированных асфальтобетонов проводили по ГОСТ 9128–97 «Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Технические условия» и ГОСТ 12801–98 «Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний».

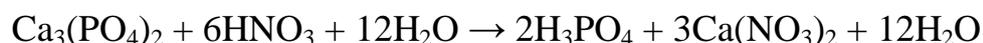
3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОФОБНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

3.1. Изучение состава и свойств химически осажденного карбоната кальция

При использовании техногенного сырья – химически осажденного карбоната кальция, в производстве эластомерных композиций необходимо иметь информацию о его технических условиях образования, годовом объеме производства, санитарно-гигиенических характеристиках (радиоактивность и канцерогенность), химико-минералогическом и дисперсном составе.

Химически осажденный карбонат кальция (мел) как отход производства образуется в количестве более 300000 тонн в год при получении минеральных удобрений (нитроаммофоски) из природного сырья – апатита. При этом протекают следующие химические реакции:

1. Азотнокислородное разложение апатитового концентрата:



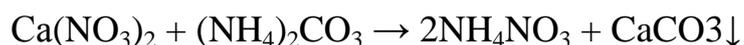
Азотная кислота берется в избытке для обеспечения наиболее полного перехода всех компонентов в раствор и оптимального режима разложения апатитового концентрата.

2. Кристаллизация нитрата кальция в виде тетрагидрата – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ путем охлаждения до 0 °С и его отделение от фосфорной кислоты.

3. Получение нитрата аммония действием аммиака на нитрат кальция и неудаляемую фосфорную кислоту:



4. Конверсия расплавленного нитрата кальция в аммиачную селитру и карбонат кальция при температуре 55-70 °С и атмосферном давлении:



Затем осуществляют фильтрацию раствора нитрата аммония от карбоната кальция, который отправляется в мелоотвалы.

Исследованы состав и свойства образцов конверсионного (химически осажденного) карбоната кальция, полученного на ОАО «Минудобрения», по методике ГОСТ 8253-79 «Мел химически осажденный. Технические условия». Результаты исследований приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Результаты исследования образцов химически осажденного карбоната кальция

<i>№</i>	<i>Показатель</i>	<i>Норма по ГОСТ 8253-79</i>	<i>Конверсионный CaCO₃</i>
1.	Массовая доля суммы CaCO ₃ и MgCO ₃ в пересчете на CaCO ₃ , %, не менее	98,5	94,51 ± 0,25
2.	Массовая доля веществ, нерастворимых в соляной кислоте, %, не более	0,1	0,48 ± 0,03
3.	Содержание песка, мас. %	0,014	0,38 ± 0,02
4.	Массовая доля железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ , %, не более	0,1	0,02 ± 0,003
5.	Массовая доля азотнокислого аммония, %, не более	-	0,33 ± 0,02
6.	Массовая доля влаги, %, не более	0,5	4,28 ± 0,22
7.	Остаток после просева на сите с сеткой № 0045, %, не более	0,4	64 ± 2,00
8.	Насыпная плотность, г/см ³	0,25	1,31 ± 0,06
10.	Белизна, %	93	85 ± 2,00

Из таблицы видно, что некоторые показатели химически осажденного карбоната кальция превышают показатели ГОСТ 8253-79.

Предварительной обработкой мела – просеиванием на ситах № 014 и 0045 удаляли песок и нерастворимые в соляной кислоте примеси; сушкой при температуре 300-350 °С достигали значения влажности менее 0,2 % и удаления примесей азотнокислого аммония [159].

Известно [139], что при 100 °С аммиачная селитра разлагается с выделением аммиака. В работе [138] проведены исследования по определению

концентрации аммиака в пробе техногенного мела в зависимости от температуры. Результаты исследований представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Влияние температуры прокаливания конверсионного мела на массовую долю аммиака в пробе

<i>Проба</i>	<i>Температура термической обработки, °С</i>	<i>Концентрация эквивалента прореагировавшей серной кислоты, моль/дм³</i>	<i>Массовая доля гидроксида аммония в пробе, %</i>
1	100	0,023	1,01
2	250	0,003	0,13
3	450	0	0

При температуре 250 °С остаточное содержание гидроксида аммония в техногенном карбонате кальция составляет 0,13 %, а при 450 °С вовсе отсутствует.

С использованием универсального иономера был определен водородный показатель водной суспензии исходного химически осажденного карбоната кальция, рН = 9, и карбоната кальция прошедшего предварительную обработку, значение рН уменьшилось и стало равным 8,3, что свидетельствует о улетучивании аммиака, полученного при разложении аммиачной селитры.

Результаты фазового анализа остатка, полученного после растворения мела в соляной кислоте, показали, что в нем присутствуют оксид кремния SiO₂ и силикаты железа FeSiO₃, Fe₂(SiO₄)₃. Кремнезем и силикаты соответствуют включениям темно-серого цвета в химически осажденном меле. Очевидно, они содержатся в природном сырье.

Методом ситового анализа определен гранулометрический состав конверсионного карбоната кальция (таблица 3.3).

Определено, что большая часть мела состоит из частиц размером 45-88 мкм. Остаток просева на сите с сеткой № 0045 намного превышает показатели

ГОСТ 8253-79, что подтверждает необходимость проведения процесса измельчения химически осажденного карбоната кальция.

Таблица 3.3

Гранулометрический состав химически осажденного карбоната кальция

<i>№ сита</i>	<i>Массовая доля фракции порошка, %</i>
02	4,5
012	11,5
0102	9,6
0088	9,4
0045	64,1
Итого:	100

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что химически осажденный карбонат кальция – побочный продукт производства минеральных удобрений, после прохождения предварительной обработки и измельчения может использоваться в качестве наполнителя в резинотехнической, лакокрасочной и др. отраслях промышленности.

3.2. Лимитирующие факторы получения тонкодисперсного гидрофобного карбонатного наполнителя

Для использования химически осажденного карбоната кальция в качестве наполнителя эластомерных композиций и повышения физико-механических свойств вулканизатов на их основе важно, чтобы размер его частиц не превышал 10 мкм и он равномерно распределялся по полимерной фазе.

С целью повышения дисперсности наполнителя карбонат кальция измельчали в шаровой мельнице периодического действия. Пробы измельченного карбоната кальция отбирали через каждый час в течение 8 часов. Морфологию и размер частиц образцов наблюдали в электронном микроскопе JSM-6610 мкм (рисунок 3.1).

Установлено, что при воздействии рабочих органов мельницы более 6 часов частицы мела слипаются и дисперсность резко возрастает, образуются

агрегаты с диаметром более 60 мкм. Увеличение продолжительности измельчения приводит к повышению насыпной плотности карбоната кальция [140, 160].

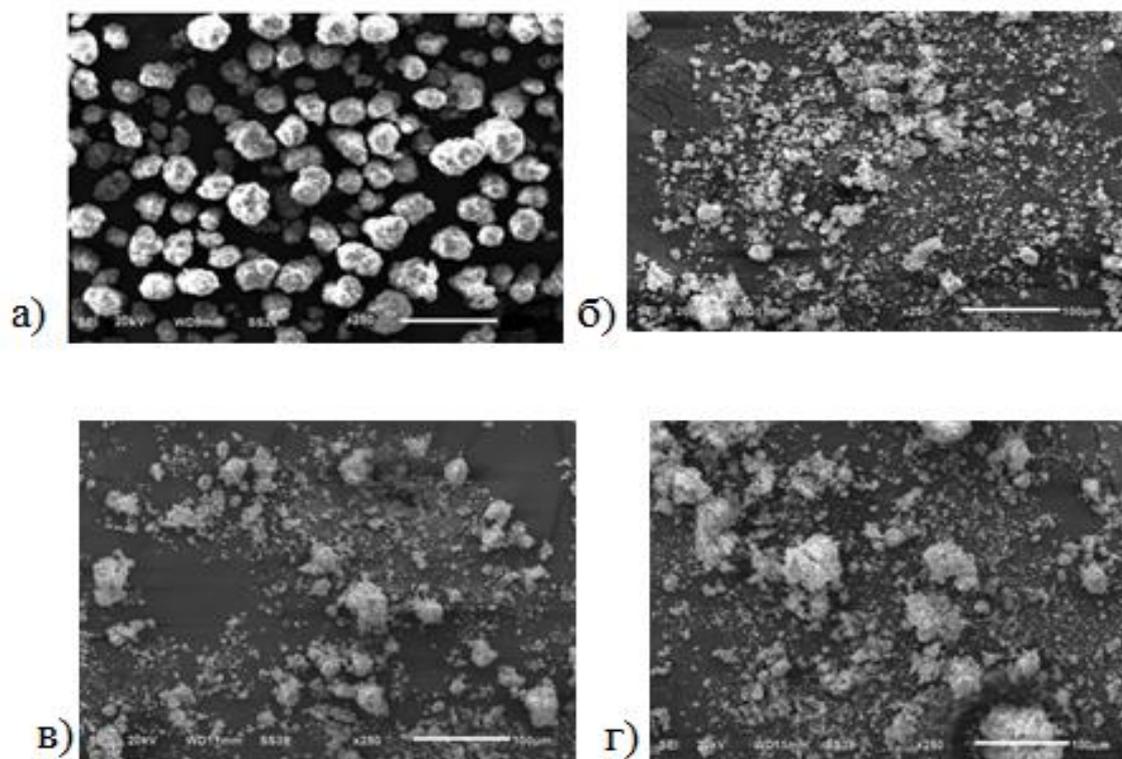


Рисунок 3.1 Микрофотографии химически осажденного карбоната кальция: а) исходного; б) измельченного в шаровой мельнице в течение 2 ч; в) 4 ч; г) 6 ч

Для лучшего распределения минерального наполнителя по полимерной фазе необходима модификация его поверхности веществами, придающими гидрофобность.

В качестве гидрофобной составляющей карбонатного наполнителя эластомерных композиций целесообразно использовать высшие жирные карбоновые кислоты, в частности, стеариновую и олеиновую. Кроме того, присутствие гидрофобного агента препятствует агрегации частиц наполнителя и способствует увеличению дисперсности.

Гидрофобизацию химически осажденного карбоната кальция проводили двумя способами – на стадии измельчения в шаровой мельнице и лабораторном смесителе. Дисперсный состав и микрофотографии образцов модифицированного карбоната кальция представлены на рисунке 3.2.

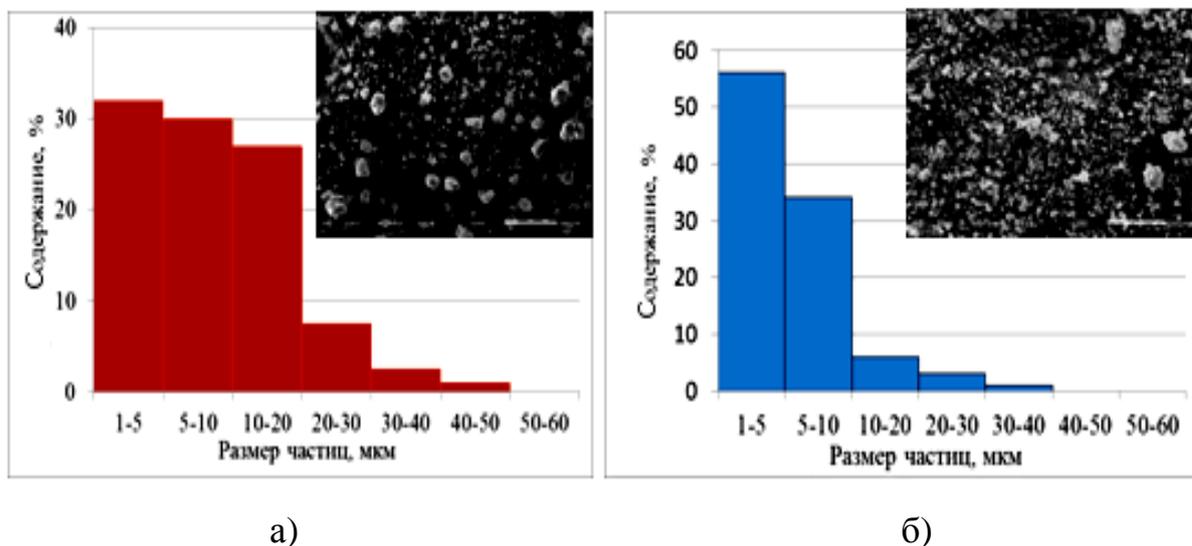


Рисунок 3.2 Дисперсный состав химически осажденного карбоната кальция модифицированного 3,0 мас. % стеариновой кислотой: а) в смесителе; б) в шаровой мельнице

Увеличение дисперсности наполнителя достигается в шаровой мельнице.

Изучено влияние массовой доли гидрофобного агента на дисперсность карбоната кальция. Перед модификацией карбонат кальция нагревали до температуры 80 °С.

На рисунке 3.3 представлен дисперсный состав химически осажденного карбоната кальция, модифицированного 1,0; 3,0; 5,0 и 7,0 мас. % стеариновой кислоты.

Увеличение массовой доли стеариновой кислоты от 1,0 до 5,0 мас. % способствует уменьшению агломератов и возрастанию дисперсности карбоната кальция. Добавление модификатора более 5,0 мас. % приводит к укрупнению частиц модифицированного карбоната кальция и их слипанию. Самая высокая

дисперсность наблюдается у образца карбоната кальция, модифицированного 5,0 мас. % стеариновой кислоты, 49 % составляют частицы размером 5-10 мкм, 29 % – 1-5 мкм.

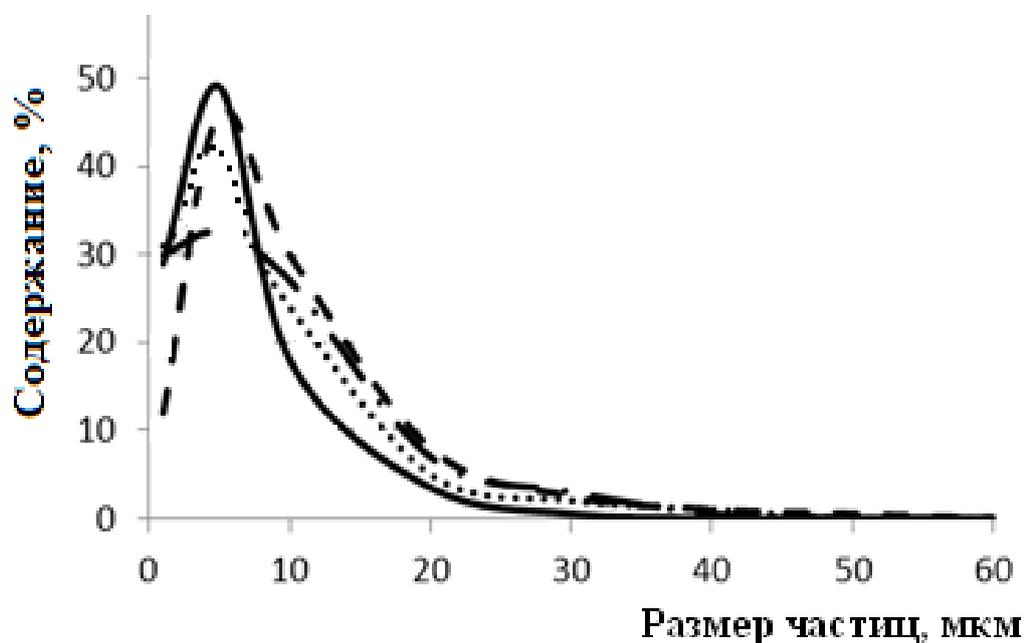


Рисунок 3.3 Зависимость дисперсного состава модифицированного карбоната кальция от массовой доли стеариновой кислоты а) — · — - 1,0 мас. %; б) ······ - 3,0 мас. %; в) ——— - 5,0 мас. %; г) — — — - 7,0 мас. %

При увеличении содержания стеариновой кислоты до 7,0 мас. % количество частиц размером 1-5 мкм уменьшается и составляет 12 %, 5-10 мкм – 46 %, возрастает количество частиц размером 20-30 мкм – 38 %, в связи со слипанием частиц в составе наполнителя появляются агломераты размером 60-40 мкм. С целью более экономичного использования гидрофобного агента и сохранения высоких показателей дисперсного состава наполнителя рекомендуется проводить гидрофобизацию жирными кислотами в количестве 3,0 мас. %.

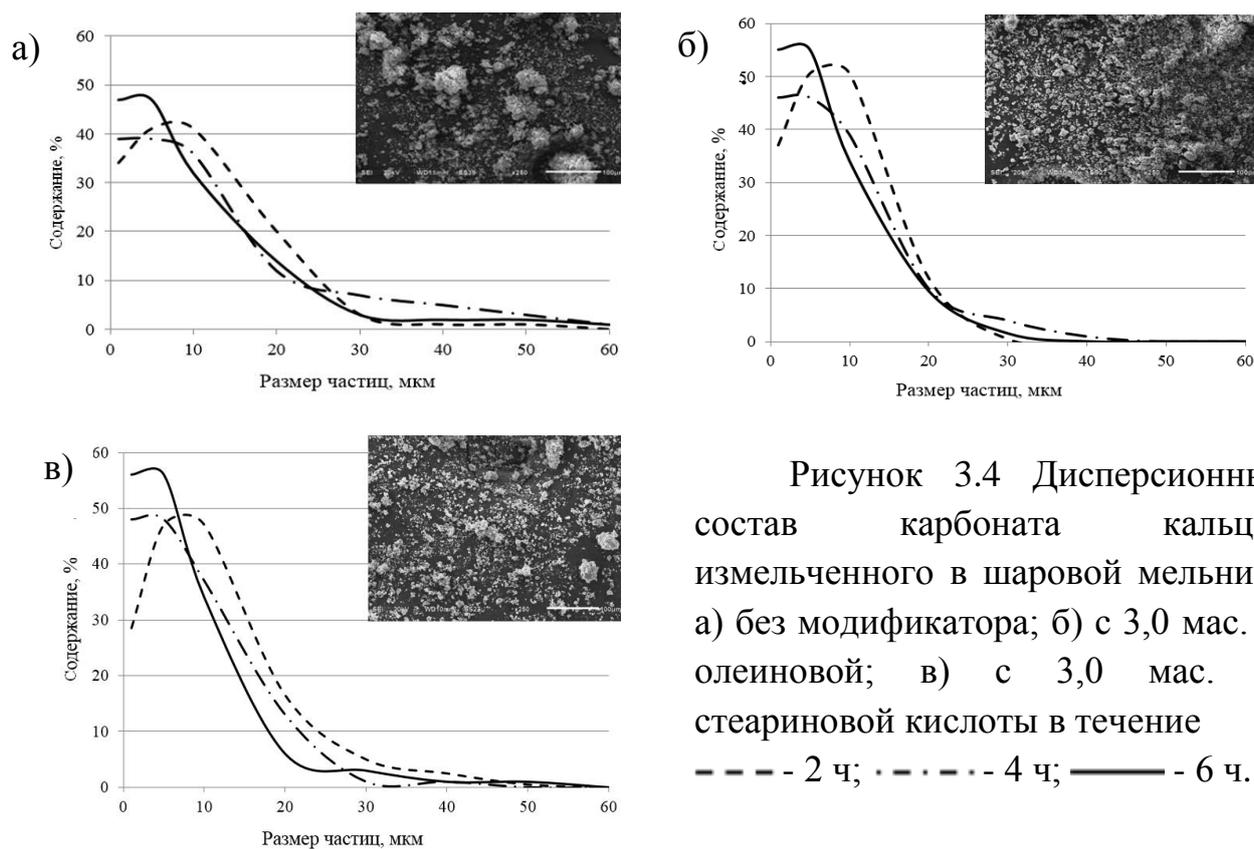


Рисунок 3.4 Дисперсионный состав карбоната кальция измельченного в шаровой мельнице а) без модификатора; б) с 3,0 мас. % олеиновой; в) с 3,0 мас. % стеариновой кислоты в течение --- 2 ч; -.-.- 4 ч; — 6 ч.

Определено, что дальнейшее диспергирование суспензии карбоната кальция при ультразвуковом воздействии способствует более глубокому разрушению агломератов осажденного карбоната кальция, о чем свидетельствуют микрофотографии карбонатных наполнителей (рисунок 3.5).

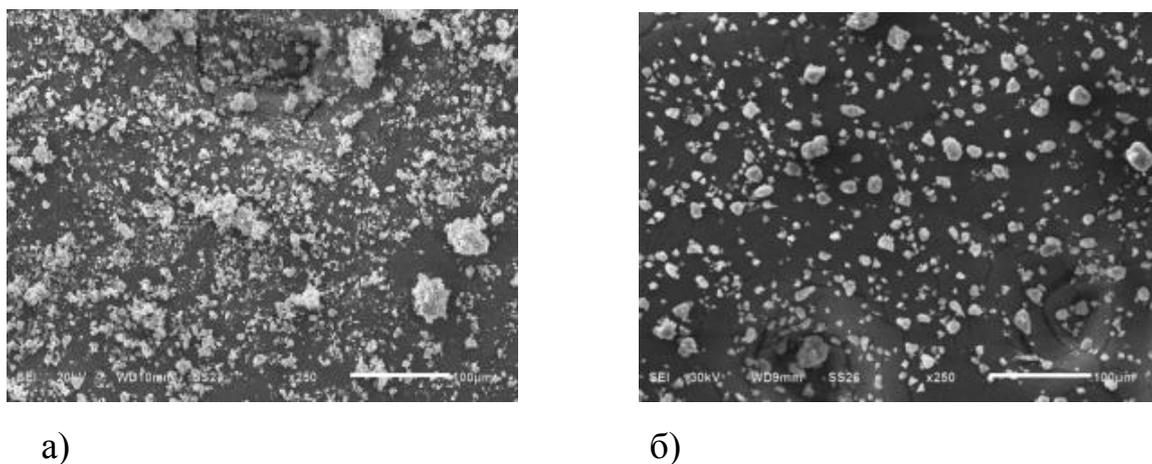


Рисунок 3.5 – Микрофотографии гидрофобного карбонатного наполнителя исходного (а) и под действием УЗ-волн (б)

Средний размер частиц химически осажденного карбоната кальция в зависимости от способа измельчения представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4

Влияние способа измельчения на размер частиц химически осажденного карбоната кальция

<i>Наименование</i>	<i>Сред. размер частиц, мкм</i>
Исходный	90 ± 5
Измельченный в шаровой мельнице	45 ± 3
Модифицированный 3,0 мас. % стеариновой кислоты, в смесителе	10 ± 1
Модифицированный 3,0 мас. % стеариновой кислоты, в шаровой мельнице	$6 \pm 0,5$

При измельчении карбоната кальция в шаровой мельнице размер частиц уменьшился в 2 раза по сравнению с исходным, при модифицировании карбонатного наполнителя в смесителе – в 9 раз, а при одновременном измельчении и обработке стеариновой кислотой в мельнице – в 15 раз. Получение карбонатного наполнителя последним способом является более эффективным для достижения требуемого размера частиц.

Таким образом, для получения тонкодисперсного гидрофобного карбонатного наполнителя с размером частиц не более 10 мкм, необходимого для применения в эластомерных композициях, следует проводить измельчение химически осажденного карбоната кальция в шаровой мельнице в течение 4-6 часов в присутствии 3,0 мас. % стеариновой кислоты. Увеличению дисперсности и уменьшению агломератов карбоната кальция способствует дополнительное воздействие ультразвука в водной среде [161].

Лимитирующими факторами измельчения химически осажденного карбоната кальция являются:

- интенсивность и продолжительность сухого измельчения;

- модификация с использованием ПАВ;
- воздействие ультразвука в водной среде.

3.3. Калориметрические исследования взаимодействия гидрофобного карбоната кальция с водой

Гидрофобные свойства тонкодисперсного карбонатного наполнителя изучали по тепловым эффектам его взаимодействия с водой. Значения теплот процессов взаимодействия рассчитывали по термокинетическим кривым с использованием формулы (2.6):

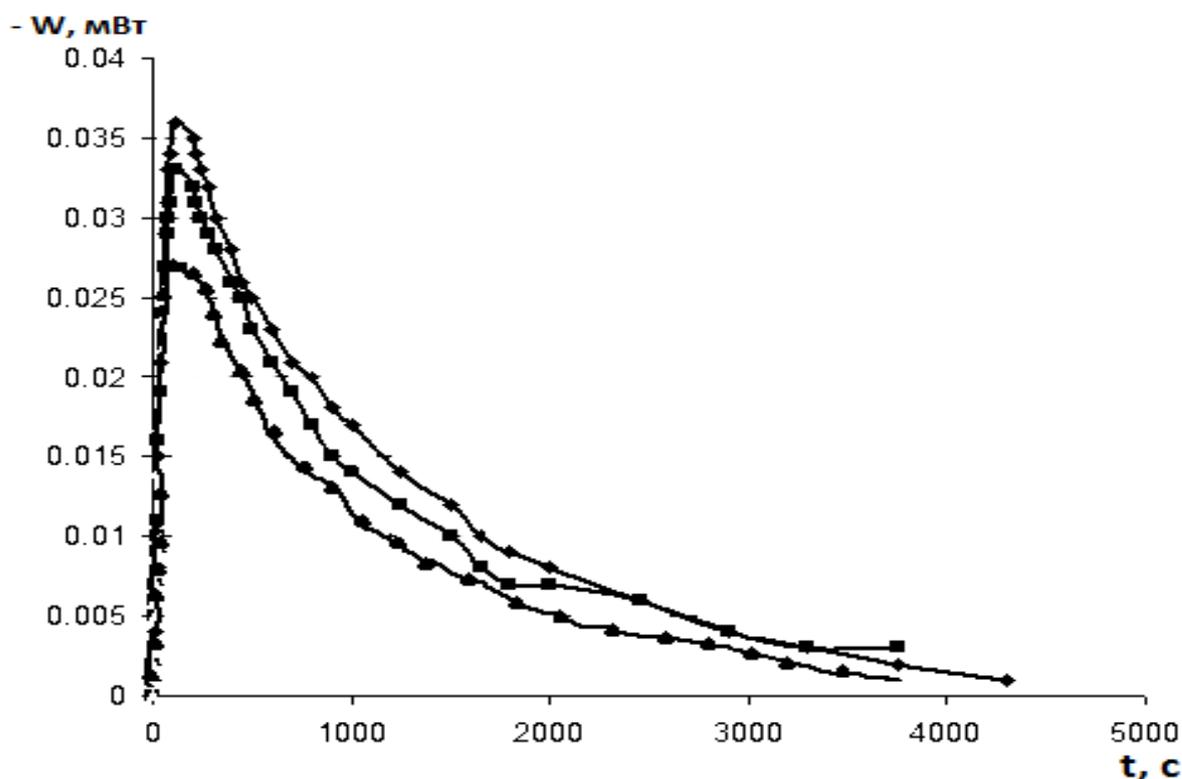


Рисунок 3.6 Термокинетические кривые взаимодействия воды и карбоната кальция, модифицированного стеариновой кислотой

—◆— 2,0 мас. %, —■— 3,0 мас. %, —▲— 5,0 мас. %

По результатам калориметрических измерений процесса взаимодействия модифицированного (олеиновой или стеариновой кислотами) карбоната кальция с водой получены термокинетические кривые. Эти зависимости,

представляющие собой энергию процесса как функцию от времени $W = f(\tau)$, показаны на рисунке 3.6 на примере мела, модифицированного 2,0 мас. %; 3,0 мас. %; 5,0 мас. % стеариновой кислоты.

На кривых имеется один ярко выраженный максимум тепловыделения/телопоглощения, время достижения которого в зависимости от количества гидрофобного агента меняется незначительно, общее время взаимодействия карбонатных наполнителей с водой составляет 3640 - 4300 с.

Смачивание гидрофобной поверхности твердого полярного тела жидкостью является сложным физико-химическим процессом, который протекает в гетерогенных системах и определяется интенсивностью взаимодействия между поверхностью твердого тела и жидкостью. При гидрофобизации полярного дисперсного мела с жирными кислотами происходит образование адсорбционных слоев, в которых полярные группы $-COOH$ расположены на поверхности твердой фазы, а углеводородные цепи находятся в слое кислоты [141]. Такое модифицирование позволяет качественно менять характер контактного взаимодействия воды с твердым телом. Вероятно, поглощение тепла можно объяснить тем, что пальмитиновая и олеиновая кислоты образуют более плотные слои и полностью экранируют поверхность мела. Суммарный тепловой эффект процесса взаимодействия наполнителей с водой складывается из тепловых эффектов взаимодействия частиц с водой и энергетической составляющей того, что гидрофобные частицы мела в воде нарушают образуемую молекулами воды пространственную сетку прочных водородных связей [142-145].

Установлено, что увеличение массовой доли стеариновой кислоты с 0,5 мас. % до 1,0 мас. % меняет знак энтальпии (рисунка 3.7). Максимальное значение ΔH достигается при массовой доле $C_{17}H_{35}COOH$ 2,0 %.

При дальнейшем увеличении массовой доли стеариновой кислоты до 3,0 % наблюдается уменьшение энтальпии и при 5,0 % оно становится незначительным.

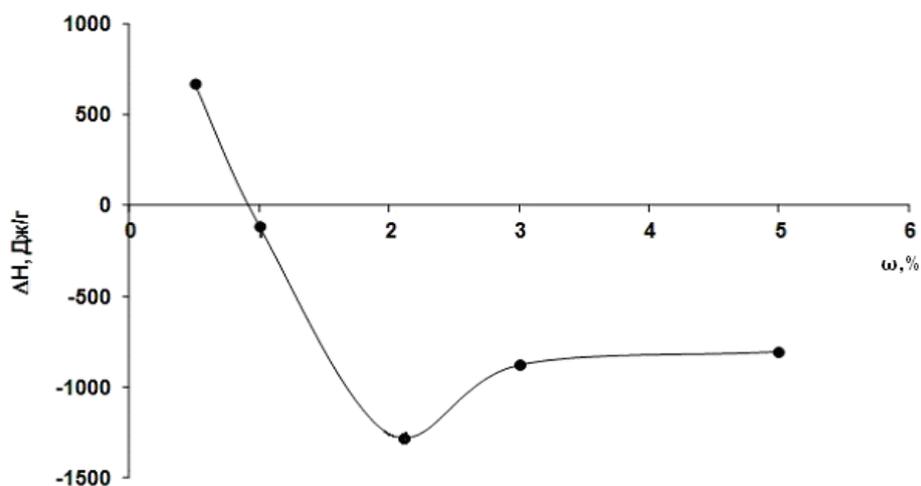


Рисунок 3.7 Зависимость тепловых эффектов от массовой доли стеариновой кислоты в карбонатном наполнителе

Рост экзотермического эффекта можно объяснить следующим. Увеличение стеариновой кислоты приводит к тому, что на поверхности мела, уже покрытого слоем, начинается образование противоположно-ориентированного второго слоя. Углеводородные радикалы стеариновой кислоты ориентированы к таким же радикалам, а полярные группы $-\text{COOH}$ находятся в воде и взаимодействуют с полярными молекулами воды, что сопровождается выделением тепла [162, 163].

В качестве объектов сравнения гидрофобных свойств карбонатных наполнителей на основе химически осажденного карбоната кальция были выбраны наполнители на основе природного карбоната кальция, модифицированные 1,0 мас. % стеариновой кислоты, марки: Hydrocal-2 на основе натурального измельченного кальцита (известняка) и Omyacarb 1T-КА на основе тонкоизмельченного белого мрамора. Результаты калориметрических исследований представлены в таблице 3.5.

Видно, что время достижения максимума тепловыделения (телопоглощения) возрастает в ряду: Hydrocal-2 < химически осажденный CaCO_3 , модифицированный стеариновой кислотой < химически осажденный CaCO_3 , модифицированный олеиновой кислотой < Omyacarb 1T-КА. Общее

время процесса увеличивается в другой последовательности наполнителей. По величине ΔH карбонат кальция синтетического происхождения, обработанный СЖК, меньше взаимодействует с водой, чем CaCO_3 природного происхождения (Hydrocal-2, Omyacarb 1Т-КА), что говорит о повышении его водоотталкивающих свойств. При этом у наполнителя с олеиновой кислотой процесс взаимодействия с водой сопровождается поглощением тепла [164].

Таблица 3.5

Результаты калориметрических исследований взаимодействия гидрофобных карбонатных наполнителей на основе природного и синтетического CaCO_3 с водой

<i>Показатели</i>	<i>Карбонатный наполнитель</i>			
	<i>на основе химически осажденного CaCO_3, модифицированного 1,0 мас. %</i>		<i>Hydrocal-2</i>	<i>Omyacarb 1Т КА</i>
	<i>стеарин. к-той</i>	<i>олеин. к-той</i>		
Время достижения максимума тепловыделения/теплопоглощения, с	44	50	17	73
Общее время процесса, с	1500	3200	3900	1200
Энтальпия процесса, Дж\г	-115	387	-374	-179

На энтальпию взаимодействия наполнителя с водой влияет природа гидрофобного агента: молярная масса, строение молекулы, плотность, температура плавления, растворимость и т.д. С увеличением молярной массы жирных кислот гидрофобность уменьшается. В молекуле стеариновой кислоты двойные связи между соседними атомами углерода отсутствуют, что является следствием подвижности углеводородной цепи. Молекула стеариновой кислоты может вытянуться в ленту, а может свернуться в компактный клубок. В молекуле олеиновой кислоты имеется одна двойная связь, что заметно влияет на ее форму. Поскольку свободное вращение вокруг двойной связи невозможно, углеводородная цепь менее подвижна, чем цепь молекулы

стеариновой кислоты и не может скручиваться в клубок. Это говорит о том, что олеиновая кислота наиболее плотно прилегает к частице мела и препятствует взаимодействию воды с ней [146].

Проведенные калориметрические исследования показали, что природа мела и гидрофобного агента влияют на величину и знак энтальпии процесса взаимодействия наполнителя с водой. В зависимости от вида и количества модифицирующей добавки возможна частичная или полная гидрофобизация наполнителей, что позволяет управлять свойствами поверхностей и дисперсных систем. Мел синтетического происхождения, обработанный жирными кислотами, по величине ΔH меньше взаимодействует с водой, чем мел природного происхождения (Hydrocal-2, Omyacarb 1T-КА), благодаря чему его возможно использовать в качестве дешевого гидрофобного наполнителя, превосходящего по водоотталкивающим свойствам природные аналоги.

3.4. Калориметрические исследования взаимодействия гидрофобного карбоната кальция с бутадиен-стирольным латексом

Калориметрические исследования взаимодействия гидрофобного карбоната кальция с бутадиен-стирольным латексом СКС-30 АРК проводили при различном содержании наполнителя 50; 100; 200; 300; 400 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера.

По результатам калориметрических измерений получены термокинетические кривые, представленные на рисунке 3.8.

Видно, что с увеличением содержания карбонатного наполнителя в латексе величина теплопоглощения возрастает, в период с 40 по 70 секунду оно становится максимальным, а дальше процесс монотонно спадает. Общее время взаимодействия меняется незначительно и лежит в интервале от 6000 с до 8000 с (1 час 40 мин до 2 часа 15 мин).

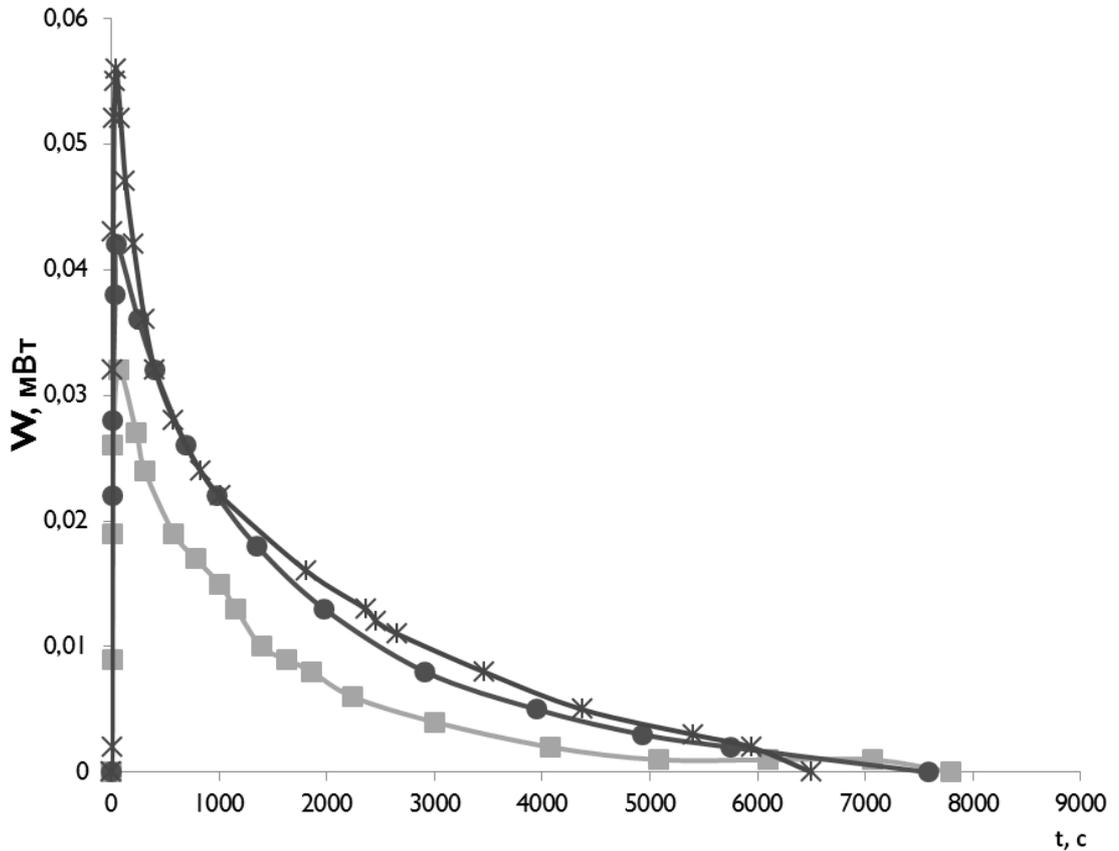


Рисунок 3.8 Термокинетические кривые взаимодействия карбоната кальция, модифицированного 3,0 мас. % стеариновой кислотой, с латексом при соотношении полимер:мел, мас. ч. —■— - 100:50; —●— - 100:100; —*— - 100:400

По значениям энергии теплопоглощения были рассчитаны тепловые эффекты взаимодействия карбонатных наполнителей с латексом. Зависимость энтальпии процесса от количества карбонатного наполнителя в эластомерных композициях представлена на рисунке 3.9.

Исследования показали, что гидрофобного карбоната кальция с латексом сопровождается поглощением тепла и с увеличением массы карбонатного наполнителя эндотермический эффект процесса уменьшается. При соотношении 50 мас. ч. мела на 100 мас. ч. полимера тепловой эффект составляет 4,5 кДж/г, а 400:100 мас. ч. — 1,3 кДж/г, масса скоагулированного латекса возрастает в 12 раз соответственно. Небольшие значения тепловых эффектов, скорее всего, связаны с тем, что в системе происходят не ионные, а межмолекулярные взаимодействия [165].

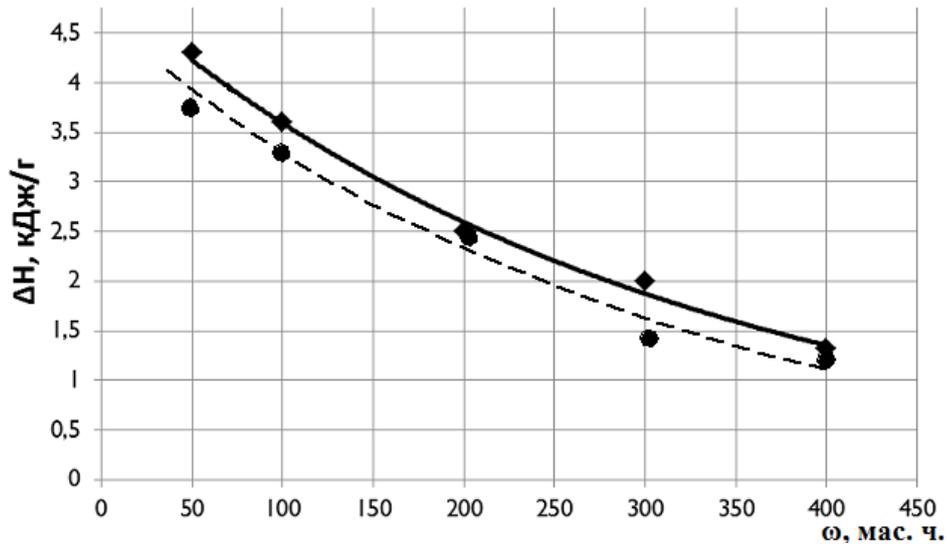


Рисунок 3.9 Тепловые эффекты взаимодействия латекса с карбонатом кальция, модифицированным 3,0 мас. % стеариновой (— —) и олеиновой (—) кислотами

Данный процесс можно рассматривать как совокупность следующих основных взаимодействий: латекса с водой, гидрофобного мела с водой, частиц латекса между собой и латекса с гидрофобным мелом. Необходимо учитывать, что гидрофобные молекулы нарушают пространственную сетку прочных водородных связей в воде. Очевидно, затраты тепла связаны с удалением с поверхности частиц латекса адсорбционного слоя ПАВ, препятствующего их слипанию.

Эндотермический эффект взаимодействия латекса с карбонатом кальция, модифицированным 3,0 мас. % олеиновой кислотой, немного выше, чем при взаимодействии латекса с карбонатом кальция, модифицированным стеариновой кислотой, что связано со строением ее молекулы и более плотным гидрофобным слоем, препятствующем взаимодействию с водой.

Проведенные калориметрические исследования показали, что процесс взаимодействия гидрофобного карбонатного наполнителя с латексом сопровождается поглощением тепла; с увеличением массы гидрофобного карбоната кальция эндотермический эффект уменьшается; стеариновая кислота способствует большему взаимодействию наполнителя с латексом.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

4.1. Жидкофазное наполнение каучука гидрофобным карбонатом кальция

Проблема переработки отходов в наполнители для резиновых смесей заключается в обеспечении максимального их введения в полимерную фазу. Жидкофазное наполнение эмульсионных каучуков на стадии латекса обеспечивает возможность осуществления малоэнергоёмкого процесса тонкого смешения наполнителя и каучука при любом их соотношении.

Использование гидрофобного карбонатного наполнителя исключает стадию приготовления дисперсий, отсутствие диспергатора позволяет проводить коагуляцию латекса без введения дополнительных коагулирующих агентов, что снижает требования к промывке каучука и уменьшает его зольность [62].

Процесс выделения каучука осложняется наличием в латексе ПАВ, определяющих их агрегативную устойчивость. Промышленные латексы синтезируются с использованием низкомолекулярных ПАВ – эмульгаторов типа солей карбоновых кислот (жирных, смоляных) и алкилбензолсульфонатов. Кроме них применяются немицеллообразующие ПАВ олигомерного характера, например, лейканол, сохраняющий стабилизирующую способность в кислой среде [120].

Жидкофазное совмещение бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК с предварительно приготовленными гидрофобными карбонатными наполнителями на основе химически осажденного карбоната кальция было направлено на получение технологичной крошки наполненного каучука без использования коагулирующих агентов, способствующих вторичному загрязнению стоков со стадии выделения.

Выделение наполненной крошки каучука из латекса проводили с использованием модифицированного стеариновой и олеиновой кислотами карбоната кальция. Латекс с наполнителем перемешивали в течение $10 \div 30$ мин. (число оборотов мешалки составляло $200 \div 250$ об/мин) на лабораторной установке, со встроенным ультразвуковым элементом. Описание и схема установки приведены в подразделе 2.2. Количество наполнителя варьировали в интервале $40 \div 400$ мас. ч. на 100 мас. ч. полимера.

Температура в процессе коагуляции поддерживалась на уровне $50-55$ °С, соответствующем оптимальной степени превращения канифолевого эмульгатора, содержащегося в бутадиен-стирольном латексе. Увеличение температуры способствовало усилению слипания крошки, что затрудняло ее последующее обезвоживание.

Размеры выделяющейся в процессе коагуляции крошки каучука определяли состоянием эмульгатора в процессе коагуляции латексных систем. Частицы тонкодисперсного карбонатного наполнителя выступали в роли антиагломерирующей добавки, позволяющей получать стабильную по размеру крошку.

Результаты исследований выделения наполненной крошки каучука из латекса с использованием карбонатных наполнителей представлены в таблице 4.1.

Анализ экспериментальных данных показывает, что коагуляция латексной системы зависит от количества введенного наполнителя и рН водной фазы. Присутствие гидрофобного агента в минеральном наполнителе способствует более равномерному его распределению по полимерной фазе, получению однородной крошки каучука и уменьшению «комовой» коагуляции на стадии латекса. При введении в латекс карбоната кальция, модифицированного олеиновой кислотой, процесс коагуляции идет немного медленнее, чем при использовании карбоната кальция, модифицированного

стеариновой кислотой, что связано с его высокими гидрофобными свойствами (см. раздел 3.2).

Таблица 4.1

Варианты выделения наполненной крошки каучука из латекса с производства каучука СКС-30АРК

<i>Вид гидрофобного агента в карбонатном наполнителе</i>	<i>Количество введенного карбонатного наполнителя в латекс в мас.ч. на 100 мас.ч. каучука</i>	<i>pH заключит. стадии коагуляции</i>	<i>Условия выделения наполненного каучука из латекса</i>	<i>Размер крошки наполненного каучука</i>
Без гидрофобного агента	40	9,6 ± 0,1	Требуется подщелачивания до pH = 11,4	3,0 – 5,0
	50	9,7 ± 0,1	Требуется подщелачивания до pH = 11,2	3,0 – 5,0
	70	9,9 ± 0,2	Требуется подщелачивания до pH = 11	2,5 – 4,0
	100	10,9 ± 0,2	Коагуляция достигается в течение 15-20 мин	2,5 – 4,0
	200	11,2 ± 0,1	Коагуляция достигается в течение 10-15 мин	1,5 – 2,0
	300	11,6 ± 0,1	Коагуляция достигается в течение 5-10 мин	1,0 – 1,5
	400	12 ± 0,1	Коагуляция достигается в течение 3-5 мин	1,0 – 1,5
Стеариновая кислота	40	9,4 ± 0,1	Требуется подщелачивания до pH = 11,4	3,0 – 4,0
	50	9,6 ± 0,1	Требуется подщелачивания до pH = 11,2	3,0 – 4,0
	70	9,8 ± 0,2	Требуется подщелачивания до pH = 11	2,5 – 3,5
	100	10,2 ± 0,1	Коагуляция достигается в течение 18-22 мин	2,5 – 3,5
	200	10,8 ± 0,2	Коагуляция достигается в течение 13-15 мин	1,5 – 2,0

Продолжение таблицы 4.1

	300	$11,2 \pm 0,2$	Коагуляция достигается в течение 8-10 мин	1,0 – 1,5
	400	$11,6 \pm 0,2$	Коагуляция достигается в течение 5-8 мин	1,0 – 1,5
Олеиновая кислота	40	$9,4 \pm 0,1$	Требуется подщелачивания до рН = 11,4	3,0 – 4,0
	50	$9,6 \pm 0,1$	Требуется подщелачивания до рН = 11,2	3,0 – 4,0
	70	$9,8 \pm 0,2$	Требуется подщелачивания до рН = 11	2,5 – 3,5
	100	$10,2 \pm 0,1$	Коагуляция достигается в течение 18-23 мин	2,5- 3,5
	200	$10,6 \pm 0,2$	Коагуляция достигается в течение 13-15 мин	1,5 – 2,0
	300	$11 \pm 0,2$	Коагуляция достигается в течение 10-13 мин	1,0 – 1,5
	400	$11,2 \pm 0,2$	Коагуляция достигается в течение 6-10 мин	1,0 – 1,5

Установлено, что полная коагуляция латекса без добавления дополнительных коагулирующих агентов проходит при содержании гидрофобного карбоната кальция свыше 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука [166, 167].

Для интенсификации процесса коагуляции при содержании наполнителя менее 100 мас. ч. необходимо проводить подщелачивание латекса водной дисперсией оксида кальция, который способствует переводу синтетических жирных кислот, содержащихся в латексе, в нерастворимые соли, способные сорбироваться поверхностью образующейся наполненной полимерной композиции.

Коагуляция латекса при его смешении с карбонатными наполнителями вызвана рядом факторов: механическим перемешиванием, ультразвуковым излучением и самим наполнителем. Под действием механического перемешивания и ультразвукового облучения преодолевается стабилизирующий энергетический барьер, препятствующий агрегации глобул латекса.

Исследования по продолжительности ультразвукового воздействия на латекс с производства бутадиен-стирольного каучука представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Изменение среднего радиуса латексных частиц в зависимости от продолжительности обработки

<i>Время ультразвуковой обработки, мин</i>	<i>Средний радиус частиц латекса, нм</i>	<i>Температура водной фазы, °С</i>
3	33,6	29
7	38,4	38
11	45,7	51
15	50,4	56
19	53,5	59
23	59,8	62

При ультразвуковом воздействии в интервале от 3 до 23 минут наблюдается укрупнение среднего радиуса частиц латекса с 33,6 до 59,8 нм, повышается температура водной фазы, в результате чего происходит десорбция эмульгирующих компонентов с поверхности латексных частиц.

Дестабилизация латекса под действием наполнителей может происходить по двум причинам: в результате выделения в водную среду многовалентных катионов (кальция) и из-за перераспределения эмульгатора между полимером и наполнителем [52].

При введении модифицированного карбоната кальция коагуляция идет по первому механизму.

Гидрофобный карбонат кальция представляет собой органоминеральный наполнитель, в котором 51 % гидрофобизатора от общего количества является химически связанным с поверхностью карбоната кальция, остальные 49 % связаны физическими силами. Под действием механического перемешивания и ультразвукового излучения физически связанный гидрофобизатор может частично удаляться с поверхности частиц наполнителя, образуя при этом открытые гидрофильные центры, которые будут способствовать коагуляции с выделением в раствор ионов кальция, при этом гидрофобная часть улучшает распределение наполнителя по полимерной фазе.

При добавлении дисперсного наполнителя в полимерную систему происходит сцепление частиц наполнителя через тонкие адсорбционно-сольватные слои полимера. С повышением наполнения композита доля адсорбционно-сольватных пленок полимера увеличивается до тех пор, пока полимер полностью не переходит в пленочное состояние. Дальнейшее наполнение приводит к дефициту полимерного связующего, дроблению его пленочной структуры, интенсивному порообразованию, что способствует снижению прочности композита.

Таким образом, нарушение агрегативной устойчивости латексной системы при введении гидрофобного карбонатного наполнителя достигается выделением незначительного количества ионов кальция в водную фазу латекса вследствие удаления физически адсорбированного гидрофобного агента с поверхности частиц наполнителя под действием ультразвуковых волн и механического перемешивания. Отсутствие коагулирующих добавок снижает показатель общей загрязненности стоков и минимизирует экологическую опасность в производстве эмульсионных каучуков.

Введение гидрофобного карбоната кальция более 100 мас. ч. способствует образованию достаточно однородной по размеру наполненной крошки каучука,

пригодной для дальнейшего обезвоживании при использовании традиционного оборудования.

4.2. Реологическое поведение наполненных эластомерных композиций

Метод реологического исследования высоконаполненных эластомерных композиций позволяет изучить технологические свойства – вязкость, формование, усадку, критические параметры, а также оценить структурные свойства наполнителя, так как взаимодействие каучука с наполнителем определяется по проявлению аномалии вязкости при образовании тиксотропной структуры [103].

Под реологическими свойствами полимерных материалов обычно подразумевается весь комплекс деформационных свойств, своеобразие которых состоит в том, что этим материалам присущи свойства как твердых, так и жидких тел, которые определяются характером зависимости между напряжением и скоростью сдвига [90].

Получение и переработка в скоростном оборудовании наполненных каучуков при максимально возможном содержании минеральных наполнителей ограничена высокой вязкостью и жесткостью системы, механодеструкцией полимерной фазы, а также низкими технико-экономическими показателями процесса.

Снижение доли полимерной фазы в наполненной эластомерной системе способствует ограничению подвижности её макромолекул и агрегатов, которые являются ответственными при течении в рабочих органах перерабатывающего оборудования. Следует отметить, что эмульсионные бутадиен-стирольные каучуки, структура которых характеризуется высокой разветвленностью, значительным числом контактов и зацеплений между макромолекулами, неспособны к течению по вязкому механизму.

Известно [103], что при деформировании в круглом канале эмульсионного бутадиен-стирольного каучука, наполненного активным техуглеродом марки К-354, течение сопровождается структурными изменениями в эластомерной фазе, т.к. в температурном интервале от 90 до 145 °С доминирует механодеструкция, сопровождающаяся образованием углеродкаучукового геля, а в интервале от 145 до 190 °С отмечается механотермическая деструкция, при этом отмечены различные значения энергии активации течения: в температурной области 90-145 °С энергия активации «кажущегося» течения при скорости сдвига $\lg \dot{\gamma} = 2,0 \text{ с}^{-1}$ составляет $E = 4,8 \text{ кДж/моль}$, а для области 145-190 °С – $E = 12,1 \text{ кДж/моль}$.

Введение неактивных наполнителей свыше 40 об. %, совместно с пластификатором (или мягчителем) в состав бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК позволяет резко сократить высокоэластическую деформацию при воздействии на него усилий и реализовать течение по вязкому механизму при переработке в шнековых машинах. Влияние эластомерной фазы на механизм течения наполненных неактивными наполнителями бутадиен-стирольных каучуков и условия переработки представлены в работах [106, 147].

Высокое наполнение эластомерной системы способствует проявлению режима неустойчивого течения, что является одним из факторов, препятствующим экструзии эластомеров и наполненных систем на их основе при переработке в скоростном оборудовании, т.к. ограничивает его производительность.

Использование гидрофобного высокодисперсного наполнителя обеспечивает возможность тонкого смешения на стадии латекса при максимальном соотношении полимерной фазы и минерального наполнителя.

Опытные образцы (таблица 4.3) наполненного бутадиен-стирольного каучука были получены при жидкофазном смешении латекса с производства каучука СКС-30АРК с модифицированным (гидрофобным) карбонатом кальция.

Ограничивающими факторами при изучении реологического поведения наполненных эластомерных систем являются неустойчивое течение [102] и структурные превращения, возникающие при критических параметрах деформирования в круглом канале [147]. Аномальные явления при деформировании в капилляре наполненных эластомерных систем проявляются в зависимости от температуры, скорости сдвига и степени наполнения [106].

Таблица 4.3

Состав опытных образцов бутадиен-стирольных каучуков СКС-30АРК, наполненных модифицированным карбонатом кальция

№ п/п	Наименование компонента	Содержание в образцах, масс.ч						
		1	2	3	4	5	6	7
1.	СКС-30АРК	100	100	100	100	100	100	100
2.	Химически осажденный карбонат кальция (в пересчете на об. %)	60 (28)	60 (28)	60 (28)	60 (28)	100 (40)	200 (57)	300 (67)
3.	Стеариновая кислота	3	5	–	–	5	5	5
4.	Олеиновая кислота	–	–	3	5	–	–	–

При деформировании в капилляре эластомерной композиции на основе бутадиен-стирольного каучука, наполненного модифицированным карбонатом кальция, отмечается сложность реологического поведения, которое обусловлено высокой степенью наполнения, составом модифицированного карбоната кальция и условиями воздействия, в частности, скоростью сдвига и температуры.

Увеличение содержания наполнителя в эластомерной композиции, наполненной модифицированным (олеиновой или стеариновой кислотами) химически осажденным карбонатом кальция, при деформировании в капилляре сопровождается повышением показателя вязкости, что отражено на рисунке 4.1.

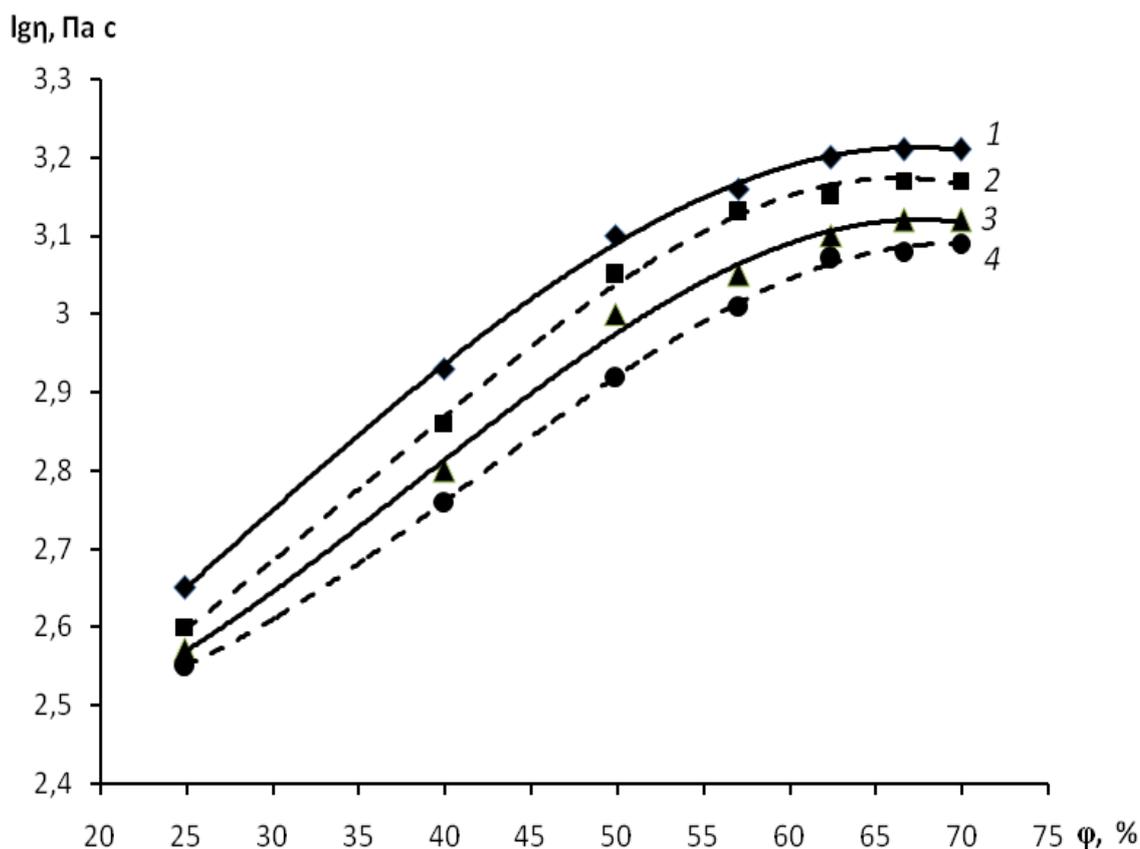


Рисунок 4.1 Изменение показателя вязкости ($\lg \eta$) при скорости сдвига $\lg \dot{\gamma} = 2 \text{ с}^{-1}$ в зависимости от степени наполнения (ϕ , об. %) каучука СКС-30 АРК химически осажденным карбонатом кальция, модифицированным:

1 – 3,0 % олеиновой кислотой; 2 – 3,0 % стеариновой кислотой;

3 – 5,0 % олеиновой кислотой; 4 – 5,0 % стеариновой кислотой.

Подтверждением о сложности реологического поведения эластомерной композиции при различном содержании модифицированного карбоната кальция служит то, что наблюдается инвариантность кривых течения наполненной эластомерной композиции при соотношении компонентов (мас. ч.) – каучук : наполнитель = 100 : (40-200) или в перерасчете на об. % от 21 до 57, при этом следует отметить, что кривые течения расположены ниже значений критических напряжений сдвига $\lg \tau = 5,2$, что отражено на рисунке 4.2. Кривые течения для эластомерной композиции при соотношении компонентов (мас. ч.) – каучук : наполнитель = 100 : 200 расположены ниже

значений критических напряжений сдвига $lg\tau = 5,2$ (Па). Однако, для эластомерной композиции при соотношении компонентов (мас. ч.) – каучук : наполнитель = 100 : 300 кривая течения имеет изгиб, характеризующий неустойчивое течение.

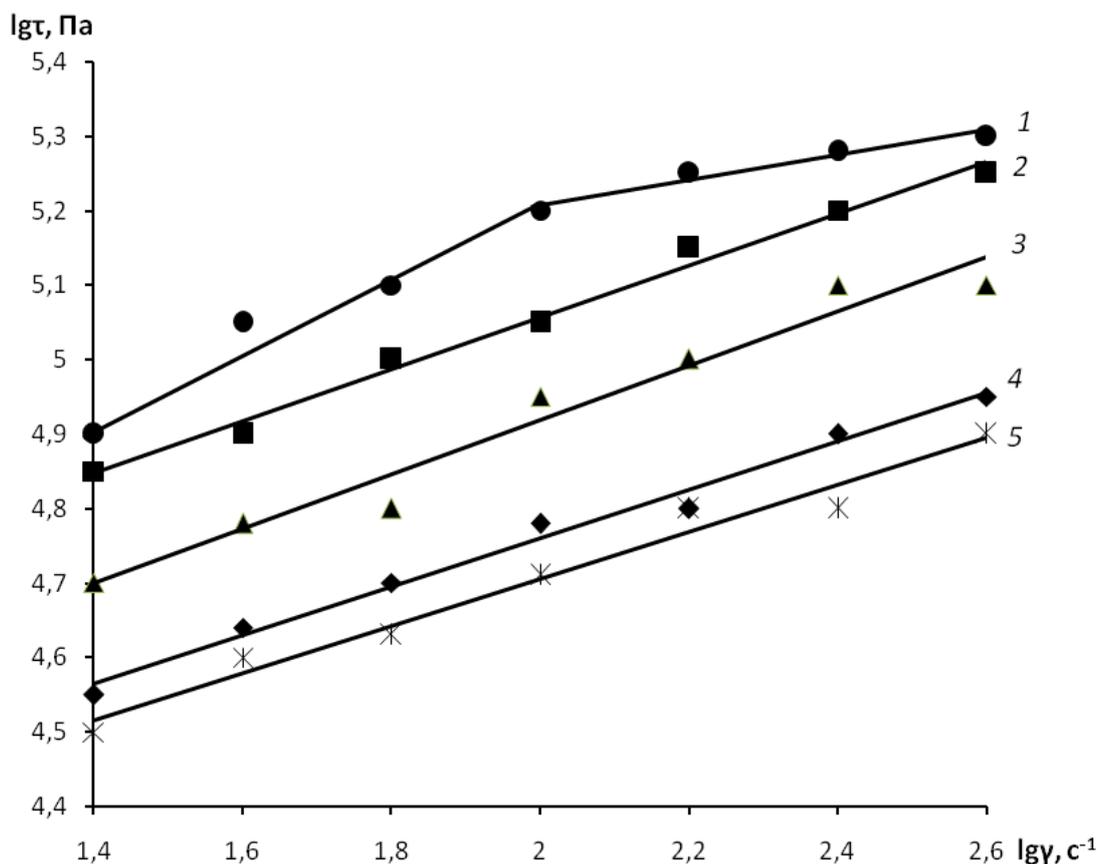


Рисунок 4.2 Кривые течения эластомерной композиции с содержанием модифицированного химически осажденного карбоната кальция 1 – 300, 2 – 200, 3 – 100, 4 – 60, 5 – 40 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука при температуре 160 °С

Известно [94], что экструзия наполненных каучуков через капилляры часто сопровождается необычным профилем скоростей, который существенно отличается от параболического профиля скоростей ньютоновских жидкостей. Реальный сдвиг концентрируется в наружном кольцевом слое массы между внутренней пробкой и стенкой капилляра, в результате чего вязкость в этой

части массы сильно снижается. Отмечено [148], что при деформировании в канале круглого сечения может наблюдаться явление «стержневого» течения, для которого характерна экструзия материала по прослойке пластификатора, плохо совместимого с высокомолекулярными компонентами системы.

В связи с искажением параболического профиля скоростей при деформировании через капилляр наполненных эластомерных систем целесообразно использовать понятие показатель «кажущейся» вязкости.

При деформировании в капилляре высоконаполненной эластомерной композиции на основе эмульсионного бутадиен-стирольного каучука наблюдается «стержневое» течение по прослойке стеарата кальция.

На рисунке 4.3 представлено изменение «кажущейся» вязкости от скорости сдвига при различных температурах в процессе деформирования в капилляре эластомерной композиции при соотношении компонентов (мас. ч.) – каучук:наполнитель = 100:100. Повышение температуры способствует снижению значений напряжений сдвига и переходу системы в пласто-эластическое состояние полимерной фазы эластомерной композиции, что подтверждается искажением поверхности экструдата (рисунок 4.4).

Деформирование в капилляре эластомерной композиции при различных скоростях сдвига в температурном диапазоне от 120 до 160 °С показало, что кривые течения располагаются ниже значений критических напряжений сдвига $\lg \tau \leq 5,2$ и угол их наклона практически не зависит от скорости сдвига. Отсутствие аномалии вязкости при течении эластомерных композиций позволяет получать инвариантные кривые течения в области температур от 120 до 160 °С.

Искажение поверхности экструдата указывает на развитие эластической составляющей при деформировании в капилляре, что способствует проявлению неустойчивого течения при достижении критических напряжений сдвига. Заметно искажение поверхности экструдата от температуры, в частности,

максимальное искажение наблюдается при температуре свыше 170 °С [168, 169].

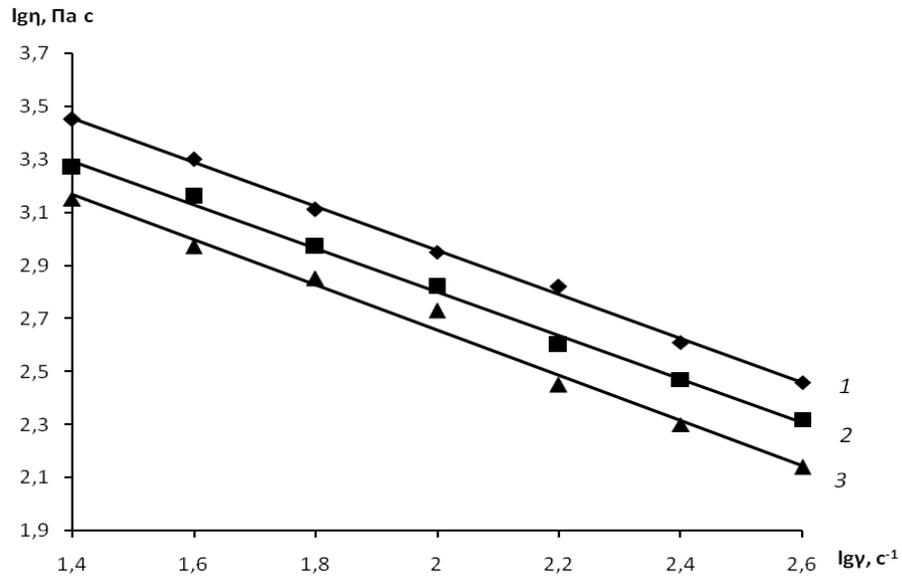


Рисунок 4.3 Изменение «кажущейся» вязкости ($\lg \eta$) от скорости сдвига ($\lg \dot{\gamma}$) для эластомерной композиции с содержанием модифицированного карбоната кальция 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука при температуре:

1 – 120; 2 – 140; 3 – 160 °C

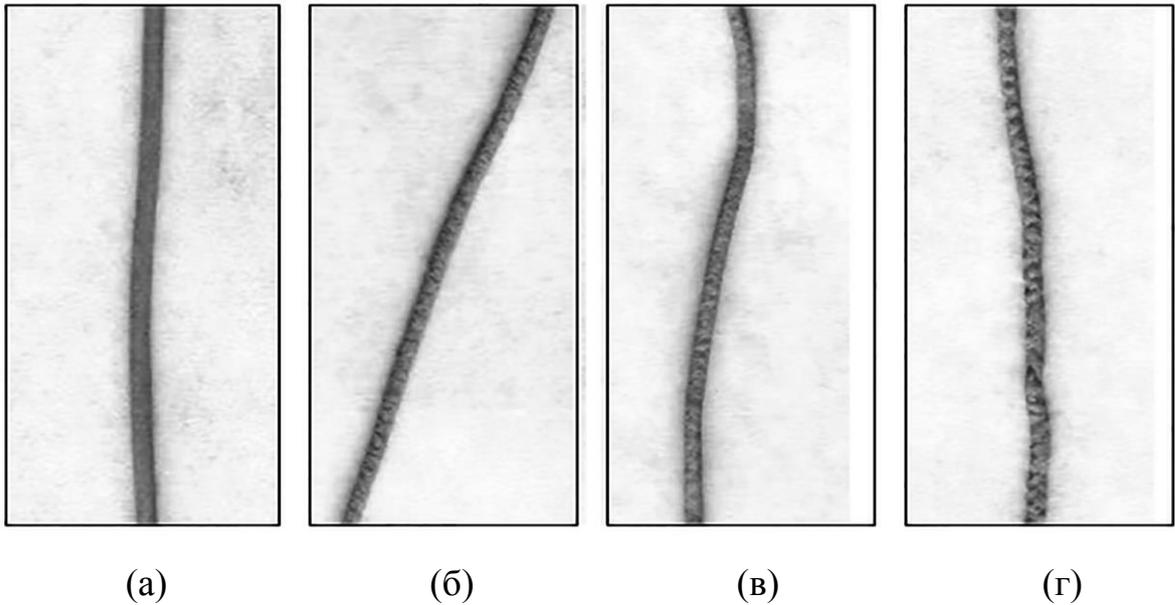


Рисунок 4.4 Фотографии струи эластомерных композиций, выходящих из капилляра, при скорости сдвига 100 c^{-1} и температуре 120 °C (а), 140 °C (б), 160 °C (в), 170 °C (г)

Выявлено, что температурные зависимости показателей «кажущейся» вязкости для эластомерных композиций с различным содержанием модифицированного карбонатного наполнителя в интервале от 90 до 170 °С имеют точку перегиба (рисунок 4.5), которая разграничивает их на два участка с различными углами наклона, что обуславливает различные механизмы «течения». Точка перегиба показателя «кажущейся» вязкости от температуры находится в области 115-125 °С для эластомерных композиций с различным содержанием карбонатного наполнителя.

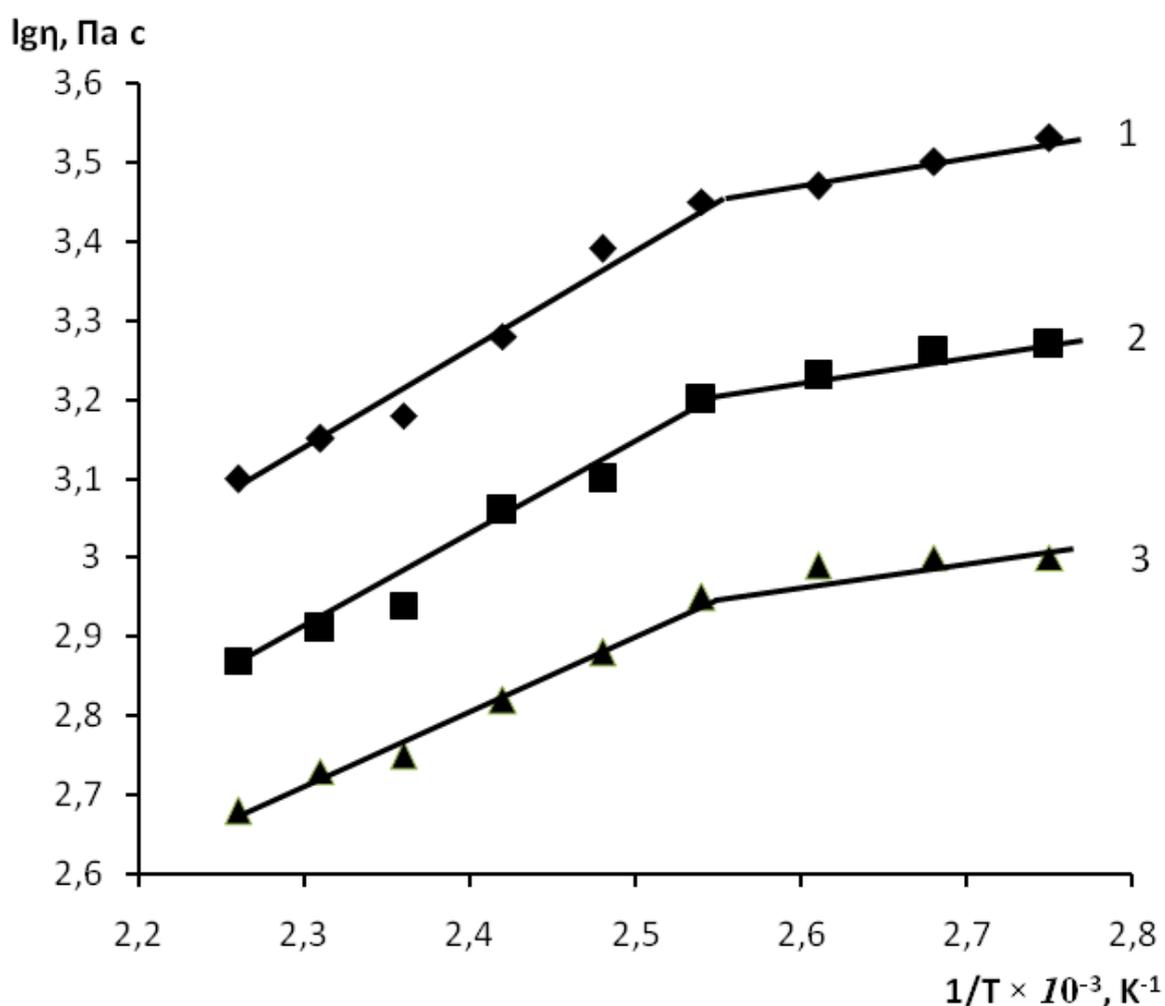


Рисунок 4.5 Температурная зависимость «кажущейся» вязкости для эластомерных композиций с содержанием модифицированного карбоната кальция 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука при скорости сдвига ($lg \gamma$):

1 – 1.4; 2 – 1.7; 3 – 2 с⁻¹

Установлено, что в температурном интервале от 90 до 170 °С наблюдаются различные значения энергии активации (таблица 4.4), которые подтверждают отличие механизмов «течения».

Таблица 4.4

Значения энергии активации «течения» эластомерной композиции с содержанием модифицированного карбонатного наполнителя 100 на 100 мас.ч. каучука в зависимости от скорости деформирования

<i>Скорость деформирования, (с⁻¹)</i>	<i>Значения энергии активации «течения» E (кДж/моль) в области температур (°С)</i>	
	<i>90 ÷ (120 ± 5)</i>	<i>(120 ± 5) ÷ 170</i>
<i>lg γ = 1,4</i>	3,16	10,38
<i>lgγ= 1,7</i>	2,77	9,79
<i>lgγ= 2,0</i>	1,98	8,01

При деформировании в круглом канале эластомерной композиции, представляющей собой эмульсионный бутадиен-стирольного каучук, наполненный модифицированным карбонатом кальция, в области температур от 90 до (120 ± 5) °С наблюдается «стержневое» течение, т.к. энергия активации «кажущегося» течения при скорости сдвига $\lg \gamma = 2,0$ (с⁻¹) составляет $E = 1,98$ кДж/моль. В тоже время для температурной области – (120 ± 5) - 170 °С энергия активации составляет $E = 8,01$ кДж/моль, что указывает на изменение механизма течения из-за проявления вязкотекучей составляющей.

Следует отметить, что энергия активации течения эластомерных композиции значительно меньше, чем для бутадиен-стирольных каучуков, для которых $E = 21-59$ кДж/моль [148].

Исходя из полученных результатов можно предположить, что при деформировании в капилляре эластомерной композиции отмечается эффект структурной пластикации, обусловленный ограниченной растворимостью в

полимерной фазе стеарата кальция, который содержится в модифицированном карбонатном наполнителе. При деформировании в круглом канале стеарат кальция мигрирует на поверхность экструдата, образуя при определенных напряжениях сдвига маловязкую прослойку. Эффект структурной пластификации оказывает влияние на состояние полимерной фазы в зависимости от степени наполнения, температуры и скорости деформирования. При низких температурах (ниже 120 ± 5 °С) деформирования эластомерная композиция представляет собой жесткую систему, в которой ограничено перемещение макромолекул и частиц. Однако, при повышении температуры свыше 120 ± 5 °С наблюдается способность к перемещению микрофаз по прослойке пластификатора, при этом повышается адгезия полимерной фазы к стенкам капилляра, что в конечном итоге способствует повышению энергии активации «кажущегося» течения.

Таким образом, «течение» высоконаполненного модифицированным карбонатом кальция бутадиен-стирольного каучука реализуется по прослойке органической соли в микрофазе, т.к. значения энергии активации его течения значительно ниже, чем у бутадиен-стирольного каучука и полимерных систем на их основе.

Кривые течения инвариантны в области температур от 120 до 170 °С для эластомерной композиции при соотношении компонентов (мас. ч.) - каучук : наполнитель = 40:200, т.е. при объемном содержании наполнителя от 21 до 57 об. %.

Повышение температуры свыше 120 °С при деформировании в капилляре эластомерной композиции способствует снижению значений напряжений сдвига ниже критических, но способствует проявлению пласто-эластической составляющей, что сопровождается искажением экструдата.

Использование реометра капиллярного типа позволяет смоделировать условия и определить оптимальные параметры переработки в скоростном

оборудовании наполненных модифицированным карбонатным наполнителем эластомерных систем.

4.3. Комплексный термический анализ

Удаление влаги из высокопористой крошки наполненного каучука осложнено низкой термостабильностью полимерной фазы с непередельными связями [70,72].

Проведение термического анализа эластомерных композиций было направлено на определение возможного температурного интервала их обработки, влияния природы и количества гидрофобного наполнителя.

На рисунке 4.6 представлены термограммы ДТА, ДТГ и ТГ для образцов бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК и композиций на его основе, наполненных 100 мас. ч. карбонатом кальция, модифицированного стеариновой и олеиновой кислотой. Значения показателей определяли при трехкратном повторе, на графиках приведены их средние значения, отклонения составили $\pm (3,0-5,0)$ %.

Как видно из данных рисунка, в начале процесса термического разложения каучука СКС-30 АРК и наполненных эластомерных композиций на его основе при температуре 120-130 °С наблюдается незначительная потеря массы в количестве 0,25-0,86 мг, что связано с испарением влаги. При увеличении температуры до 200-210 °С у образцов исходного каучука и каучука, наполненного модифицированным олеиновой кислотой карбонатом кальция, происходит прирост массы, сопровождающийся экзотермическим эффектом окисления непередельных звеньев каучука и олеиновой кислоты.

Заметное снижение массы начинается при температуре 350 °С и протекает с возрастающей скоростью до $T = 471$ °С и $T = 488,5$ °С соответственно. Согласно [76, 79], в данном температурном интервале протекают одновременно окислительный обрыв цепей, с образованием гидропероксидов на концах макромолекул и продуктов их разложения на

низкомолекулярные фрагменты, а также частичная рекомбинация радикалов. При температуре 480 °С разложение полимера практически заканчивается и происходит процесс доокисления фрагментов формирующегося при этом кокса.

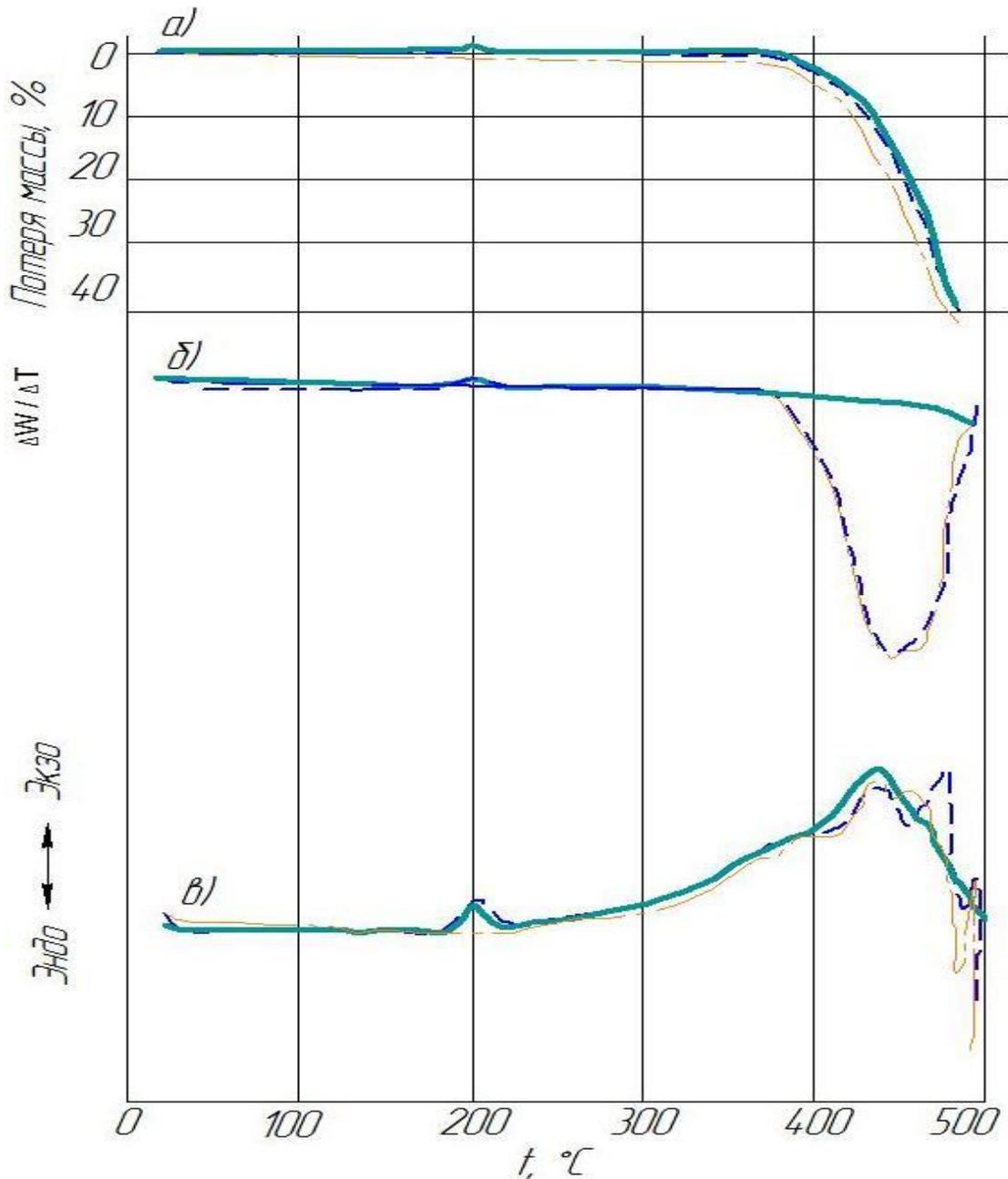


Рисунок 4.6 Термограммы ТГ (а), ДТГ (б), ДТА (в) исходного каучука СКС-30АРК (—) и наполненного карбонатом кальция (100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука), модифицированным стеариновой (---) и олеиновой (---) кислотами

При непрерывном уменьшении массы образцов, в процессе термоокислительной деструкции, тепловые эффекты изменяются экстремально, что сопровождается рядом экзотермических эффектов (таблица 4.5).

При наполнении каучука карбонатом кальция, модифицированным стеариновой и олеиновой кислотой, первый экзотермический эффект наблюдается при температуре 392,8 °С и 205 °С соответственно, что вероятно связано с различным строением макромолекул кислот. Из справочной литературы [149] известно, что стеариновая кислота разлагается при температуре 359-393 °С, олеиновой кислоты – 205-226 °С, однако, из-за наличия неопределенных связей, механизм ее взаимодействия с каучуком иной.

Таблица 4.5

Параметры процесса термической деструкции образцов каучука СКС-30АРК, наполненных 100 мас.ч. модифицированным химически осажденным карбонатом кальция

№ стадии	Вид модификатора		Тепловой эффект
	Стеариновая кислота	Олеиновая кислота	
	t _{max} стадии, °С		
1.	392,8	205	Экзо-
2.	432,8	434,1	Экзо-
3.	449,5	473,8	Экзо-
4.	489,1	490,6	Экзо-

Экстремальный характер тепловых эффектов обусловлен одновременным протеканием процессов теплообразования при циклизации [150], окислении продуктов термического разложения и их последующего уноса в атмосферу вместе с аккумулированным теплом. Значительный унос массы приводит к проявлению эндотермического эффекта. Это связано, с преимущественным присоединением к алкидным радикалам кислорода с образованием перекисных радикалов, которые более активны при передаче атома водорода [151]. Чередование реакций присоединения кислорода и передачи атома водорода

приводит к усиленному окислению и разложению эластомерного углеводорода [150].

Известно [79], что при термическом разложении бутадиен-стирольного каучука, наполненного техническим углеродом, в области температур 120-130 °С идет потеря влаги в количестве 2,3 %. Однако, для бутадиен-стирольного каучука, наполненного карбонатом кальция модифицированным стеариновой кислотой, при данной температуре потеря массы составляет 0,27 %, олеиновой кислотой – 0,11 %. Это подтверждает высокие гидрофобные свойства наполнителя и указывает на пониженное содержание влаги в эластомерной композиции, что способствует меньшему механическому воздействию на каучук при обезвоживании в отжимных машинах (уменьшению окислительной деструкции), а следовательно, энергосбережению.

Анализ термограмм ДТА, ДТГ и ТГ (рисунок 4.7) эластомерных композиций с разной степенью наполнения, показал, что для каучука СКС-30АРК, наполненного 300 мас. ч. модифицированным стеариновой кислотой карбонатом кальция, значительная потеря массы идет в области более низких температур 276-454 °С по сравнению с образцом каучука, содержащего 100 мас. ч. того же наполнителя. Процесс сопровождается только одним экзотермическим эффектом с максимальной температурой 454,8 °С, что свидетельствует о уменьшении деструктивных процессов. Меньшая величина пика у композиции с 300 мас. ч. наполнителя свидетельствует об уменьшении доли полимерной фазы в наполненном каучуке. Потеря массы (Δm) у образцов каучука СКС-30АРК, наполненных модифицированным карбонатом кальция изменяется в следующей последовательности:

Наполнение, мас.ч.	100	100	300
Вид модификатора	Стеариновая кислота	Олеиновая кислота	Стеариновая кислота
Δm , г	46,068	41,161	22,156

* масса исходных образцов – 100 г

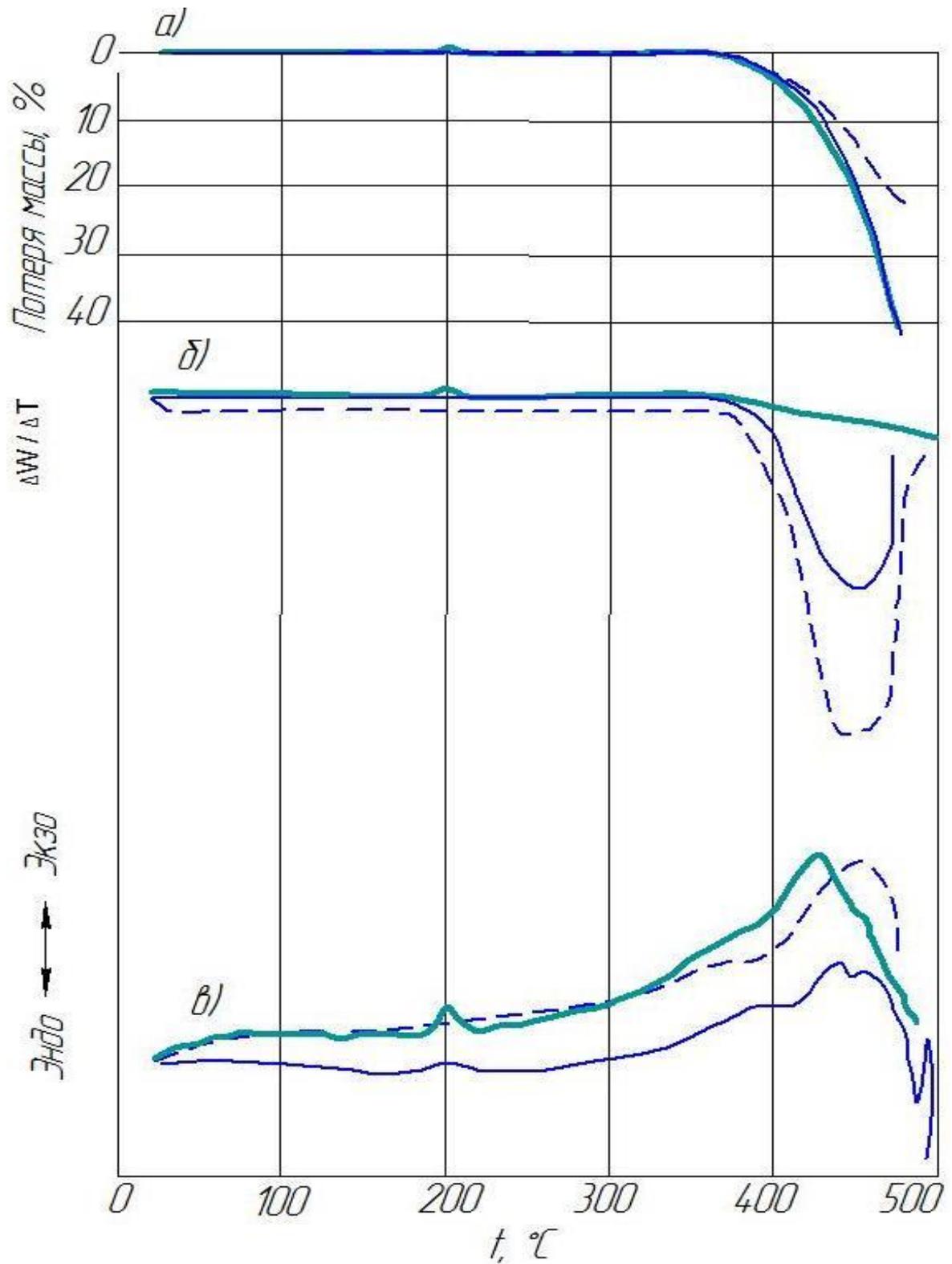


Рисунок 4.7 Термограммы ТГ(а), ДТГ (б), ДТА (в) исходного каучука СКС-30АРК (—) и наполненного 100 мас. ч. (—) и 300 мас. ч. (---) (на 100 мас. ч. каучука) модифицированным карбонатом кальция

Таким образом, введение разного вида модификатора практически не влияет на поведение высоконаполненной эластомерной композиции при термическом разложении, увеличение количества карбонатного наполнителя в каучуке СКС-30АРК заметно увеличивает термостойкость и связь полимера с мелом, о чем говорит наличие только одного экзоэффекта на термограмме ДТА и уменьшение в 2 раза потери массы композиции. При наполнении бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК модифицированным химически осажденным карбонатом кальция, происходит увеличение термостойкости и уменьшение количества влаги по сравнению с каучуком, наполненным техническим углеродом.

Из термограмм определена область обезвоживания и переработки наполненных эластомерных композиций. Нижний предел (120-130 °С) лимитируется удалением адсорбционной влаги, верхний предел (350 °С) – одновременно окислительным обрывом цепей и частичной рекомбинацией радикалов.

4.4. Физико-механические показатели вулканизатов на основе эластомерных композиций

Свойства полимерных материалов определяются не только природой полимера, но природой и содержанием неполимерных компонентов, присутствующих в них. В технологической практике переработки эластомеров в качестве ингредиента эластомерных композитов широко используется стеариновая кислота, которая, оказывая пластифицирующее, гомогенизирующее, диспергирующее, активирующее действие вулканизации, является компонентом полифункционального действия [4, 152], также используется олеиновая кислота, но крайне ограничено в связи со сложившимся представлением о ней как паллиативе, ухудшающем технологические свойства резиновых смесей и некоторые эксплуатационные показатели вулканизатов [153].

Эластомерные композиции получали путем смешения бутадиен-стирольного латекса с производства каучука СКС-30АРК и гидрофобного карбоната кальция в лабораторном смесителе с мешалкой под воздействием ультразвука без использования коагулирующих агентов. Наполнитель вводили в латекс с шагом 50 мас. ч. Максимальная степень наполнения составляла 400 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Для изучения физико-механических свойств эластомерных композиций на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 были приготовлены образцы резиновых смесей по стандартной рецептуре, представленной в таблице 4.6. Для приготовления модельной резиновой смеси использовали каучук, наполненный природным техническим мелом на вальцах.

В процессе приготовления резиновых смесей на основе каучука, наполненного на стадии латекса, была отмечена лучшая обрабатываемость и сокращено время смешения с 27 до 17 минут. Однако, высоконаполненные эластомерные композиции (НМС400 и НМО400) «залипали» на вальцах, что связано с высоким содержанием жирных кислот, которые, по-видимому, проявляли свойства не только межфазного пластификатора, но способствовали адгезии за счет набухания полимерной фазы.

Значения физико-механических свойств вулканизатов представлены в таблице 4.7. Показатели образца НМ50, полученного на основе эластомерных композиций, наполненных на стадии латекса, превосходят показатели вулканизатов на основе каучука, наполненного на вальцах М50, при этом отмечено, что при «сухом» смешении наполнитель хуже распределяется по полимерной фазе.

С увеличением степени наполнения от 50 до 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука несколько возрастают показатели предела прочности при растяжении, но при этом отмечается снижение показателя относительного удлинения во всех образцах, кроме НМО100.

Рецептура резиновых смесей

Наименование компонентов	Шифры образцов и содержание, мас. ч.												
	Стандарт. рецептура	Экспериментальная рецептура											
		M50	HM50	HMC50	HMC50	M100	HMC100	HMO100	M200	HMC200	HMO200	HMC300	HMO300
Каучук СКС-30 АРК	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Мел технический	50,0	-	-	-	100,0	-	-	200,0	-	-	-	-	-
Химически осажденный карбонат кальция	-	50	50	50	-	100,0	100,0	-	200,0	200,0	300,0	300,0	300,0
Стеариновая кислота	1,5	-	1,5	-	1,5	3,0	-	1,5	6,0	-	9,0	-	-
Олеиновая кислота	-	-	-	1,5	-	-	3,0	-	-	6,0	-	9,0	9,0
Альтакс	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Белила цинковые	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Итого	171,5	160	163	163	211,5	213	213	311,5	316	316	419	419	419

Примечание: М – каучук, наполненный мелом на вальцах; НМ – каучук, наполненный карбонатом кальция на стадии латекса; НМС – каучук, наполненный на стадии латекса модифицированным стеариновой кислотой карбонатом кальция; НМО – каучук, наполненный на стадии латекса модифицированным олеиновой кислотой карбонатом кальция; 50; 100; 200; и 300 мас.ч на 100 мас.ч. каучука – степень наполнения.

Физико-механические показатели вулканизатов

Шифр/ Показатели	M50	HM50	HMC50	HMO50	M100	HMC100	HMO100	M200	HMC200	HMO200	HMC300	HMO300
Напряжение при удлинении 100 %, МПа	1,08	1,11	1,09	1,21	1,15	1,23	1,35	1,16	1,33	1,48	-	-
Напряжение при удлинении 300 %, МПа	1,41	1,52	1,53	1,77	1,51	1,71	2,02	-	-	-	-	-
Предел прочности при растяжении, МПа	1,72	1,93	1,89	2,11	1,63	2,25	2,51	1,39	1,74	1,98	1,56	1,78
Относительное удлинение, %	413	431	442	465	379	419	468	207	230	251	20	30
Твердость по Шору А, усл. ед.	68	69	61	62	69	75	78	61	81	82	93	-
Эластичность по отскоку, %	56	50	50	51	53	41	47	25	32	34	5	8

Дальнейшее увеличение степени наполнения способствует снижению физико-механических показателей вулканизатов, кроме твердости по Шору.

Следует отметить, что уровень физико-механических показателей вулканизатов на основе эластомерных композиций с олеиновой кислотой несколько превышает показатели резин со стеариновой кислотой.

Стеариновая кислота в эластомерных композициях, полученных на стадии латекса, выполняет роль межфазного структурного пластификатора, т.е. служит смазкой надмолекулярных структурных компонентов за счет снижения поверхностного натяжения [154].

Двойные связи в олеиновой кислоте принимают участие в процессе вулканизации резин, т.е. она взаимодействует с каучуковой матрицей с образованием π - π связей, что увеличивает физико-механические свойства резин. Кроме того, олеиновая кислота обладает лучшей совместимостью с каучуком за счет сродства с его непредельной частью [155].

Максимальная степень наполнения в резиновых смесях, полученных на вальцах, составляет 200 мас. ч., а при наполнении каучука на стадии латекса достигает 400 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера.

Физико-механические показатели вулканизатов, приведенные в литературном источнике [156], сопоставимы со значениями свойств вулканизатов, полученных на основе каучука, наполненного химически осажденным мелом на стадии латекса, приведенных в таблице 4.7. Следовательно, гидрофобный карбонат кальция может использоваться в качестве наполнителя для резин неответственного назначения и способствовать удешевлению продукции.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что физико-механические свойства вулканизатов, полученных на основе эластомерных композиций, наполненных на стадии латекса, превосходят свойства вулканизатов, полученных традиционным способом (сухим смешением). Эластомерные композиции, наполненные на стадии латекса карбонатом кальция, модифицированным олеиновой кислотой увеличивают

прочностные свойства вулканизованных резин. Установлено, что олеиновая кислота принимает участие в процессе вулканизации резин, а стеариновая - выполняет роль межфазного структурного пластификатора [170].

Полученные результаты позволяют рекомендовать отход производства минеральных удобрений в качестве сырья для получения наполнителей, используемых при производстве эластомерных композиций на стадии латекса.

4.5. Структурные характеристики набухания вулканизатов в толуоле

Наполненный эластомер представляет собой систему, состоящую из свободного каучука, наполнителя и связанного на частицах наполнителя каучука, образующего межфазный (граничный) слой [157].

Уменьшение способности наполненных вулканизатов к набуханию в растворителях свидетельствует о усиливающих свойствах наполнителя [2]. Из молекулярного и макроскопического представлений следует также, что набухание наполненного вулканизата может служить сравнительной мерой общей степени физического сшивания. Молекулярные теории набухания рассматривают связи каучук-наполнитель как дополнительные поперечные связи.

С целью выявления количества связанного с частицами наполнителя каучука проведены исследования по набуханию вулканизатов, полученных с использованием гидрофобного химически осажденного карбоната кальция, в толуоле. Образцы вулканизатов, приготовленных по стандартной рецептуре (таблица 4.6) на основе каучука СКС-30АРК, наполненного на стадии латекса и на вальцах, подвергали набуханию в толуоле в течение 3 суток при комнатной температуре. По изменению массы образцов до набухания и после рассчитывали равновесную степень набухания. Результаты исследований представлены в таблице 4.8.

Процесс набухания в толуоле увеличивается в ряду НМО50-НМ50-НМС50-М50. Наименьшая равновесная степень набухания, а следовательно, и

плотность химически связанных цепей полимерной сетки, наблюдается у образца М50, приготовленного на вальцах.

Таблица 4.8

Структурные характеристики набухания вулканизатов на основе каучука СКС-30АРК в толуоле

<i>Шифр</i>	<i>Равновесная степень набухания, мас. %</i>	<i>Доля активных цепей сетки</i>	<i>Среднечисл. молек. масса отрезка цепи между поперечными связями</i>	<i>Эффективная концентрация поперечных связей, см⁻³</i>
М50	459	0,17	469,91	$5,8 \cdot 10^{20}$
НМ50	274	0,27	355,55	$7,5 \cdot 10^{20}$
НМС50	369	0,21	417,25	$6,5 \cdot 10^{20}$
НМО50	282	0,26	361,12	$7,6 \cdot 10^{20}$

Среди образцов вулканизатов, полученных из каучука, наполненного на стадии латекса, отмечается положительное влияние карбоната кальция модифицированного олеиновой кислотой (образец НМО50) на снижение диффузионных процессов, в отличие от стандартного образца резины, что подтверждается и значениями эффективной концентрации поперечных связей, с увеличением последней уменьшается диффузия растворителя в вулканизате.

При набухании трехмерной сетки полимера происходит проникновение растворителя в клубок макромолекул и изменение свободной энергии вследствие смешения молекул полимера и растворителя. Значительному набуханию вулканизата препятствуют химические связи, соединяющие макромолекулы друг с другом [158]. Максимальная или равновесная степень набухания определяется природой полимера и растворителя (средством между ними) и дает информацию о густоте пространственной сетки полимера [4].

На рисунке 4.10 изображена зависимость изменения равновесной степени набухания от количества наполнителя.

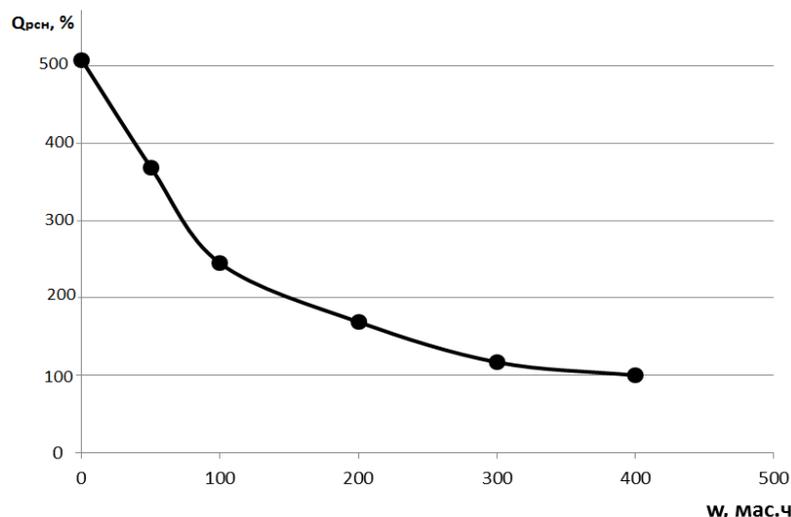


Рисунок 4.8 Влияние содержания модифицированного карбоната кальция в вулканизатах на основе СКС-30АРК на изменение равновесной степени набухания

При увеличении содержания наполнителя в вулканизатах равновесная степень набухания уменьшается. Низкие показатели подтверждают отсутствие у карбоната кальция способности к структурообразованию в углеводородной среде, характерной для технического углерода.

4.6. Испытания эластомерных композиций при приготовлении полимерно-битумного вяжущего и асфальтобетона

Одно из перспективных направлений повышения качества и срока службы асфальтобетонных покрытий – разработка технологий производства асфальтобетонных смесей, модифицированных полимерными материалами. Применение полимерных добавок позволяет улучшить физико-механические свойства асфальтобетона – повысить прочность, деформационную устойчивость, морозостойкость, водостойчивость и т.д. В основном, работы в этой области посвящены технологическим аспектам модифицирования битумов и получению полимерно-битумного вяжущего (ПБВ) [108].

Основная цель введения полимера в битум – понижение температурной чувствительности вяжущего, т.е. увеличение его жесткости летом и уменьшение зимой, а также придание вяжущему эластичности – способности к обратимым деформациям во всем диапазоне эксплуатационных температур.

В Белгородском технологическом университете им. В.Г. Шухова на кафедре «Автомобильных и железных дорог» были испытаны эластомерные композиции в составе полимерно-битумных вяжущих для производства асфальтобетона.

Полимерно-битумное вяжущее получали введением в битум БНД 60/90 Саратовского НПЗ 4 и 8 мас. % эластомерных композиций с различной степенью наполнения модифицированным химически осажденным карбонатом кальция: 100; 200 и 300 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера.

Состав ПБВ, приготовленного с добавлением эластомерной композиции, наполненной 100 мас. ч. модифицированного химически осажденного мела, приведен в таблице 4.9. Аналогичный состав имеют ПБВ с эластомерными композициями, наполненными 200 мас. ч. и 300 мас. ч. карбонатным наполнителем на 100 мас. ч. каучука.

Таблица 4.9

Состав опытных образцов полимерно-битумных вяжущих, наполненных эластомерными композициями

<i>Компоненты ПБВ</i>	<i>Содержание компонентов в составе</i>			
	1		2	
	%	г	%	г
Битум	96	480	92	460
Эластомерные композиции с соотношением полимер:наполнитель 100:100 мас.ч.	4	20	8	40
Итого	100	500	100	500

Свойства ПБВ, приготовленных с использованием 4 мас. % и 8 мас. % эластомерных композиций, представленные в таблице 4.10, свидетельствуют о

увеличении их эластичности, температуры размягчения, понижении растяжимости, глубины проникания иглы (пенетрации) и температуры хрупкости, вследствие чего повышается тепло- и трещиностойкость, пластичность при низких температурах и устойчивость битума к старению. При увеличении количества карбонатного наполнителя в эластомерных композициях перечисленные показатели ухудшаются, но превосходят значения исходного битума [171].

Таблица 4.10

Свойства битума и полимерно-битумных вяжущих

Показатель	Битум БНД 60/90	ПБВ с содержанием эластомерных композиций, наполненных модифицированным карбонатом кальция, при соотношении полимер:наполнитель, мас.ч.					
		4 мас. %			8 мас. %		
		100:100	100:200	100:300	100:100	100:200	100:300
1. Глубина проникания иглы, 0,1 мм:							
а) при 25 °С	75	51	56	60	34	46	48
б) при 0 °С	25	23	22	22	21	20	20
2. Температура размягчения, °С	49	60	55	53	84	71	65
3. Температура хрупкости, °С	-19	-20	-19	-19	-28	-25	-23
4. Растяжимость при 25 °С, см	42	34	36	39	24	28	30
5. Эластичность при 25 °С, %	-	71	64	61	82	65	58

С увеличением содержания эластомерных композиций, наполненных 100 мас. ч. карбоната кальция (на 100 мас. ч. полимера) в ПБВ значения глубины проникания иглы, температуры хрупкости и растяжимости понижаются. Так, битум с пенетрацией $75 \times 0,1$ мм ($t = 25$ °С), при содержании 4 мас. % эластомерных композиций, наполненных 100 мас. ч. модифицированным карбонатом кальция, перешел в ПБВ с пенетрацией $51 \times 0,1$ мм (снижение в 1,47 раз), а при содержании 8 мас. % эластомерной композиции с тем же составом – в ПБВ с пенетрацией $34 \times 0,1$ мм (уменьшение в

2,2 раза). Это связано с повышением усиливающего эффекта, консистенции и прочности битума. Глубина проникновения иглы при 0 °С часто рассматривается как критерий трещиностойкости битума, с увеличением глубины проникновения иглы возрастает трещиностойкость. С введением в битум 8 мас. % эластомерных композиций глубина проникновения иглы уменьшается.

Температура размягчения битума возрастает на 18 % и 46 % соответственно при содержании 4 мас. % и 8 мас. % эластомерных композиций.

Температура хрупкости ПБВ не сильно меняется от содержания эластомерных композиций. Это объясняется тем, что температура хрупкости вяжущего определяется мальтеновой составляющей битумов (смесь масел и смол), которая остается в такой же мере деформативной в битумополимере, как и в исходном битуме [109]. Однако, в эластомерных композициях содержится карбонат кальция, модифицированный стеариновой кислотой, которая выполняет роль межфазного пластификатора, способствуя понижению данного показателя.

По показателям растяжимости и эластичности можно судить о деформации ПБВ. С увеличением эластомерных композиций в ПБВ эластичность возрастает в связи с переходом битума из жидкого в смолоподобное состояние, также увеличивается сцепление ПБВ с минеральной поверхностью.

Испытания образцов ПБВ, приготовленных с использованием эластомерных композиций наполненных 200 мас. ч. модифицированного карбоната кальция (на 100 мас. ч. полимера), проводились в составе асфальтобетона типа Б марки 3, свойства которого представлены в таблице 4.11.

Анализ физико-механических характеристик асфальтобетона с использованием эластомерных композиций, испытанных по методике ГОСТ 12801-84 показал, что предел прочности при сжатии при температуре 20 °С

возрастает на 20 %, при температуре 50 °С – на 40-50 %; увеличивается водостойкость, сдвигоустойчивость по сцеплению при сдвиге при температуре 50 °С на 70%; повышается теплоустойчивость [172].

Таблица 4.11

Физико-механические показатели асфальтобетона типа Б, марки 3 в присутствии ПБВ с эластомерными композициями

Показатели свойств	Требования ГОСТ	Фактические показатели							
		Без добавки	С исследуемой добавкой						
			4 мас. %	8 мас. %					
Водонасыщение, %	1,5...4,0	2,7	1,6	1,5					
Предел прочности при сжатии, МПа при температуре:									
					+20 °С	>2,2	3,8	4,6	4,7
					+50 °С	>1,2	1,1	1,6	1,9
0 °С	<12	10,3	9,7	9,5					
Коэффициент водостойкости	>0,85	0,92	1,02	1,04					
Термоустойчивость R ₅₀ / R ₂₀	-	0,3	0,35	0,4					
Коэффициент температурной чувствительности R ₀ / R ₅₀	-	9,36	6	5					
Предел прочности на растяжение при расколе при t 0 °С (трещиностойкость)	3,5 -6	5,9	5,9	5,8					
сдвигоустойчивость по:									
					-коэффициенту внутреннего трения tgφ	0,86	0,93	0,93	0,98
-сцеплению при сдвиге при t +50 °С	0,25	0,23	0,4	0,4					

Таким образом, исследования подтвердили целесообразность и эффективность использования эластомерных композиций, наполненных гидрофобным карбонатом кальция, в качестве модификаторов полимерно-битумного вяжущего и последующего их введения в асфальтобетон для повышения его физико-механических свойств.

4.7. Технологическая схема получения высоконаполненных модифицированным карбонатом кальция эластомерных композиций

На основании проведенных исследований предлагается технологическая схема производства эластомерных композиций, наполненных модифицированным химически осажденным карбонатом кальция на стадии латекса (рисунок 4.9) [173].

Исходное сырье – химически осажденный карбонат кальция (мел) подается в сушилку вибрационного типа ВС. Туда же одновременно противотоком подается теплоноситель (перегретый пар), который контактируя с поверхностью рабочего органа сушилки, отдает свою теплоту сырью. За счет периодических колебаний (вибрации) исключается налипание мела на внутренние элементы сушилки и он перемещается по поверхности плоского рабочего органа сушилки. При нагревании из сырья выделяется парогазовая смесь влаги и аммиака, которая удаляется при помощи вакуумного насоса Н1 через специальный трубопровод в абсорбер А. На выходе из сушилки влажность мела составляет не более 0,2 %. Сушка происходит при температуре 350 °С до полного разложения нитрата аммония.

Абсорбционная система работает по принципу противотока. Газы поступают в нижнюю часть насадочного абсорбера, которая сверху орошается водой. Вода, пройдя через колонну, при помощи центробежного насоса Н2 вновь возвращается на орошение, цикл повторяется до тех пор, пока концентрация аммиака не достигнет 10 %. При достижении заданной концентрации раствор из системы орошения колонны сливают в сборник продукционной аммиачной воды Е1. Для предотвращения конденсации влаги из отсасываемых газов процесс абсорбции ведется при температуре 40 °С. Температура поддерживается на этом уровне путем пропускания раствора через теплообменник Т, установленный в цикле орошения башни, в который подается охлаждающая вода для отвода тепла реакции (при рабочем режиме).

После сушки мел поступает в шнековый смеситель СШ, где смешивается с гидрофобным агентом (стеариновой кислотой), предварительно нагретым выше температуры его плавления в емкости с рубашкой Е2. Для обеспечения постоянной требуемой температуры гидрофобизатора в рубашку емкости подают теплоноситель (горячая вода).

Подогретый гидрофобный агент подается при помощи насоса НЗ по трубопроводу в форсунки Ф, установленные в верхней плоской крышке шнекового смесителя, и равномерно распыляется во внутреннюю полость шнекового смесителя. При вращении шнека, мел смешивается с гидрофобизатором и затем поступает в измельчитель – шаровую мельницу ШМ, где измельчается до получения тонкодисперсного порошка с фракцией частиц менее 10 мкм (90-95 %).

Для предотвращения поглощения мелом влаги из атмосферного воздуха, обеспечения равномерной подачи на всех стадиях производства и сохранения температуры мела в диапазоне от 80 до 100 °С между агрегатами установлены герметичные шнековые транспортеры с электрическими нагревателями (на схеме не показаны).

Тонкодисперсный гидрофобный карбонат кальция из бункера Б подается на смешение с латексом в коагулятор с ультразвуковым излучателем К, где также происходит выделение наполненной крошки каучука, которая направляется на вибросита В и далее в червячную отжимную машину ОМ. Обезвоженный каучук с содержанием влаги до 10-15 % транспортируется винтовым конвейером в воздушную конвейерную сушилку и подается на упаковку.

Серум, образовавшийся после коагуляции латекса и отжима наполненной крошки каучука, поступает в сборную емкость Е2 и отправляется на очистные сооружения.

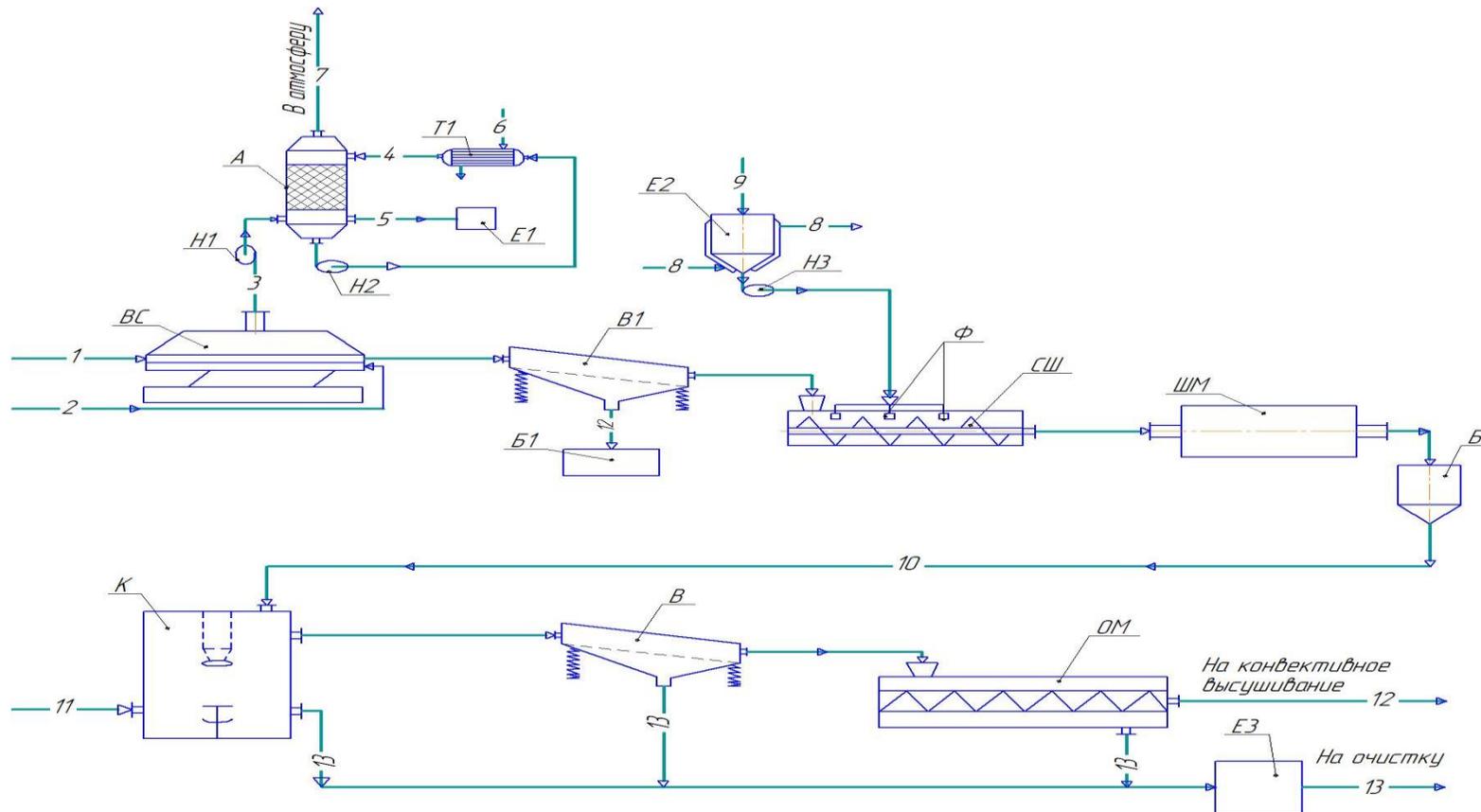


Рисунок 4.9 Технологическая схема получения высоконаполненных модифицированным карбонатом кальция эластомерных композиций

Оборудование: BC – вибрационная сушилка; А – абсорбер насадочный; Н1-Н3 – насосы; Е1, Е3 – емкость сборная; Т1 – теплообменник; СШ – смеситель шнековый; Ф – форсунки; Е2 – емкость с рубашкой; ШМ – измельчитель (шаровая мельница); Б – бункер; К – коагулятор с ультразвуковым излучателем; В – вибросита; ОМ – отжимная машина.

Потоки: 1 - химически осажденный карбонат кальция; 2 - перегретый пар; 3 - парогазовая смесь с аммиаком; 4 - очищенная вода; 5 - 10 % аммиачный раствор; 6 - холодная вода техническая; 7- очищенный воздух; 8 - горячая вода техническая; 9 – гидрофобный агент; 10 – тонкодисперсный гидрофобный карбонат кальция; 11 - латекс; 12 - крошка наполненного каучука; 13 – серум.

ВЫВОДЫ

1. Обоснована и экспериментально доказана целесообразность использования побочного продукта производства минеральных удобрений – химически осажденного карбоната кальция после его модифицирования в качестве наполнителя эластомерных композиций, используемых для получения образцов резины и полимерно-битумного вяжущего с улучшенными свойствами.
2. Создан комплексный подход по жидкофазному наполнению гидрофобным карбонатом кальция бутадиен-стирольного каучука СКС-АРК30 на стадии латекса без использования коагулирующих агентов, что приводит к увеличению термостойкости и уменьшению количества связанной влаги по сравнению с каучуком, наполненным техническим углеродом.
3. На основе теоретических расчетов энергии активации «кажущегося» течения в температурном интервале $90 \div 120$ °С и $120 \div 170$ °С ($E = 1,98 \div 3,16$ кДж/моль и $E = 8,01 \div 10,31$ кДж/моль соответственно при скоростях сдвига $\lg \dot{\gamma} = 1,4 \div 2,0$ [с⁻¹]) установлены различные механизмы течения эластомерных композиций.
4. Разработана принципиальная технологическая схема получения наполненных модифицированным карбонатом кальция эластомерных композиций, которые могут быть использованы в качестве маточной смеси для обеспечения требуемых физико-механических показателей вулканизатов.
5. Использование эластомерных композиций при приготовлении полимерно-битумного вяжущего и асфальтобетона обеспечивает оптимизацию вязкостно-эластичных свойств битума, повышает температуру размягчения и адгезию к минеральным материалам, увеличивает физико-механические характеристики асфальтобетона.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панова, Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст]: учеб. пособ. / Л.Г. Панова. – Саратов: СГТУ, 2010. – 68 с.
2. Краус, Дж. Усиление эластомеров [Текст] / Дж. Краус; пер. с англ. под ред. К.А. Печковской. – М.: Химия, 1968. – 483 с.
3. Коссо, Р.А. Тезисы докладов 10-й Российской конференции «Сырье и материалы для резиновой промышленности» [Текст] / Р.А. Коссо, Б.С. Гришин. – М, 2003. – С. 55-58.
4. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов [Текст]: учеб. для вузов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – М., 2000. – 288 с.
5. Большой справочник резинщика. Ч.1. Каучуки и ингредиенты [Текст] / под. ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Издат. центр «Техинформ» МАИ», 2012, – 744 с.
6. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров [Текст] : монография / Ю. Ф. Шутилин; Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж, 2003. – 871 с.
7. Кац, Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов [Текст] / Г.С. Кац, Д.В. Милевски. - М.: Химия, 1981. – 736 с.
8. Кошелев, Ф.Ф. Общая технология резины [Текст] / Ф.Ф. Кошелев, А.Е. Корнев, А.М. Буканов. – М.: Химия, 1978. – 528с.
9. Белозеров, Н. В. Технология резины [Текст] / Н.В. Белозеров. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 472 с.
10. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст]: учеб. пособие / М. Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. - СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
11. Тарасова, Г.И. Перспективы переработки дефеката - отхода сахарной промышленности [Текст] / Г.И. Тарасова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2004. – №8. – Ч.6. – С. 300-301.
12. Пат. 2036147 РФ С01F11/18 Способ получения карбоната кальция

[Текст] / Гольдинов А.Л., Денисов А.К., Новоселов Ф.И., Уткин В.В., Логинов Н.Д.; заявитель: Кирово-Чепецкий химический комбинат. – № 5056969/26; заявл. 28.07.1992; опубл. 27.05.1995. – 2 с.

13. Нифталиев, С.И. Применение химически осажденного мела при производстве нитроаммофоски [Текст] / С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, Л.В. Лыгина, С.И. Богунов, // ЭЖиП. – 2010. – Вып.5.– С. 26-29.

14. Копылов, В.М. Кремнеземные наполнители для силиконовых каучуков [Текст] / В.М. Копылов, Е.И. Костылева, И.М. Костылев, А.В. Ковязин // Каучук и резина. – 2010. – № 5. – С. 32-43.

15. Ходакова, С.Я. Особенности формирования структуры резины с комбинацией кремнекислотного и углеродного наполнителей [Текст] / С.Я. Ходакова, Ю.Н. Никитин, Г.А. Филиппова // Каучук и резина. – 2006. – № 6. – С. 24-27.

16. Кандырин, К.Л. Основные подходы к созданию связей между кремнекислотным наполнителем и каучуком [Текст] / К.Л. Кандырин, А.Н. Карпова // Каучук и резина. – 2005. – № 3. – С. 38-43.

17. Ситникова, Д.В. Влияние технологических добавок на свойства резин на основе растворного и эмульсионного бутадиен-стирольных каучуков в смесях с высокодисперсным кремнекислотным наполнителем [Текст] / Д.В. Ситникова, А. М. Буканов, А. М. Ковалева // Каучук и резина. – 2013. – № 2. – С. 14-18.

18. Рахматуллин, А.И. Жидкофазное наполнение белыми сажами растворных бутадиен-стирольных каучуков [Текст] / А.И. Рахматуллин, И.В. Елисеева, Ю.М. Казаков // Каучук и резина. – 2009. – № 3. – С. 24-26.

19. Дементьев, С.А. Использование реологического подхода для оценки структурных характеристик смесей, наполненных кремнеземным наполнителем [Текст] / С.А. Дементьев, А.А. Махотин, Е.Г. Мохнаткина, С.И. Вольфсон // Каучук и резина. – 2007. – № 4. – С. 11-14.

20. Курлянд, С. К. Новый минеральный наполнитель для резин общего и

специального назначения [Текст] / С.К. Курлянд, Е.А. Быков, И.А. Карлина // Каучук и резина. – 2007. – № 1. – С. 22-25.

21. Корнев, А.Е. Применение новых минеральных наполнителей в рецептуре шинных резин [Текст] / А.Е. Корнев, А.П. Бобров, О.Н. Шевердяев, С.Е. Харламов // Каучук и резина. – 2002. – №1. – С.18.-21.

22. Шевердяев, О.Н. Применение высокодисперсных порошков шунгита и "термина" в качестве минеральных наполнителей для резиновой промышленности [Текст] / О.Н. Шевердяев, А.П. Бобров, А.Е. Корнев А.Е., Н.В. Шевердяева // Каучук и резина. – 2006. – № 6. – С. 18-21

23. Коссо, Р.А. Шунгит как минеральный наполнитель для шинных резин [Текст] / Р.А. Коссо, О.Н. Толстова, Л.А. Шуманов // Каучук и резина. – 2004. – №5. – С.12-16.

24. Кравченко, Е.С. Высоконаполненные композиционные материалы на основе латекса НК и шунгита [Текст] / Е.С. Кравченко, П.И. Анжауров, Е.Э. Потапов, Б.А. Майзелис // Каучук и резина. – 2012. – № 5. – С. 8-11.

25. Шевердяев, О.Н. Влияние высокодисперсных порошков шунгита и термина на свойства резиновых смесей и резин на основе бутадиен-нитрильного каучука [Текст] / О.Н. Шевердяев, А.П. Бобров, А.Е. Корнев // Каучук и резина. – 2007. – № 3. – С. 13-14.

26. Харламов, С.Е. Эластомерные композиционные материалы с новыми кремнеземсодержащими наполнителями [Текст]: автореферат дис... канд. тех. наук / С. Е. Харламов. – М., 2003. – 20 с.

27. Крынкина, В.Н. Композиционные эластомерные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами [Текст]: автореферат дис. канд. тех. наук / В.Н. Крынкина. – М., 2008. – 20 с.

28. Паус, К.Ф. Химия и технология мела [Текст] / К.Ф. Паус, И.С. Евтушенко. – М.: Стройиздат, 1977. – 138 с.

29. Зимон, А.Д. Адгезии жидкости и смачивание [Текст] / Д.А. Зимон. – М.: Химия, 1974. – 405 с.

30. Ситникова, Д.В. Влияние технологических добавок на свойства резин на основе растворного бутадиен-стирольного каучука [Текст] / Д.В. Ситникова, А.М. Буканов // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т.6. – № 5. – С. 143-145.
31. Ситникова, Д. В. Влияние технологических добавок на свойства резин на основе растворного и эмульсионного бутадиен-стирольных каучуков в смесях с высокодисперсным кремнекислотным наполнителем [Текст] / Д.В. Ситникова, А.М. Буканов, А.М. Ковалева // Каучук и резина –2013. – № 2. – С. 14-18.
32. Халилова, М.И. Исследование особенностей адсорбционного взаимодействия гидрофобизатора и частиц кальцитосодержащих пород [Текст] / М.И. Халилова, Я.Х. Халилов, Н.И. Аббасова, М.М. Ахмедов // Химия и химическая технология. – 2013. – Т.6. – № 8. – С. 47-49.
33. Гришин, Б.С. Растворимость и диффузия низкомолекулярных веществ в каучуках и эластомерных композитах [Текст]: монография / Б.С. Гришин Казань: Изд-во КНИТУ. – 2012. – 144 с.
34. Гофман, В. Вулканизация и вулканизирующие агенты [Текст] / В. Гофман. – Л.: Химия, 1968. – 464 с.
35. Литвинова, Т.В. Пластификаторы для резинового производства [Текст]: Тематический обзор / Т.В.Литвинова – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1981. – 89 с.
36. Калмыков, В.В. Влияние солей металлов жирных кислот на физико-химические свойства резин и параметры вулканизационной сетки [Текст] / В.В. Калмыков, Г.В. Кудрина, Ю.Ф. Шутилин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 4 – С. 21-26.
37. Инсарова, Г.В. Влияние ПАВ на переработку резиновых смесей и свойства резин. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. 49 с.
38. А.с. 470524 СССР С09С1/00 С04В31/40. Способ гидрофобизации минерального наполнителя [Текст] / Ходаков Г. С., Редькина Н.И.; заявитель:

П/Я Р-6670. - № 1758512; заявл. 13.03.1972; опубл. 15.05.1975. – 2 с.

39. А. с. 763271 СССР С01F11/18. Способ получения гидрофобного мела [Текст] / Паус К. Ф., Евтушенко И. С., Машков Н. Ф.; заявитель: БТИ Строительных Материалов, – № 2325933; заявл. 16.02.1976; опубл. 15.09.1980. – 2 с.: ил.

40. А. с. 1647019 С09С1/08. Способ модифицирования карбонатного наполнителя [Текст] / Валиуллин А. К., Расторгуева К. В., Зубашенко В. Т., Синельников В. И.; заявитель: Предприятие П/Я Р-6670, - № 4634748; заявл. 10.01.1989; опубл. 07.05.1991. – 2 с.

41. Пат. 2172329 РФ С09С1/02, С01F11/18 Способ получения наполнителя на основе карбоната кальция [Текст] / Лейба А.А., Гладков И.А.; заявитель и патентообладатель: ОАО "Стройматериалы", - № 2000127886/12; заявл. 10.11.2000; опубл. 20.08.2012. – 4 с.

42. Pat . 102006060977 DE B01J8 / 18 ; C09C3 / 00 Method and device for coating powder material [Text] / Ali Memari Fard, the applicant: Cemag Anlagenbau GmbH; appl . 20.12.2006 ; publ. 26-07-2008 . - 2 p.

42. Пат. 2218305 РФ С01F11/18 Способ получения тонкодисперсного химически осажденного карбоната кальция со сферической формой частиц [Текст] / Пойлов В.З., Кобелева А.Р., Тимаков М.В.; заявитель и патентообладатель: В.З. Пойлов, А.Р. Кобелева, – № 2002114866/15; заявл. 05.06.2002; опубл. 10.12.2003. – 3 с.

43. Пат. 2229443 РФ С01F11/18 Способ получения химически осажденного карбоната кальция [Текст] / Титов В.М., Воронин А.В., Шатов А.А., Гареев А.Т., Сергеев В.Н.; заявитель и патентообладатель: ОАО "Сода" – № 2002120166/152002120166/15; заявл. 24.07.2002; опубл. 27.05.2004. – 3 с.

44. Нейман, Р.Э. Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ) [Текст]: учеб. пособ. для вузов / Р. Э. Нейман – М.: Высшая школа, 1971. – 176 с.

45. Кирпичников, П.А. Химия и технология синтетического каучука

- [Текст]: учеб. пособие для вузов. / П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович – М.: КолосС, 2008. – 360 с.
46. Вережников, В.Н. Синтез латексов [Текст]: учеб. пособ / В.Н. Вережников, Е.А. Гринфельд. – Воронеж – 2006. – 47 с.
47. Ланге, К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение [Текст] / СПб.: Профессия, 2007. – 240 с.
48. Хломберг, К.М. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах [Текст] / К.М. Хломберг, Б. Йнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман – Бином: Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
49. Роберт, А. Натуральный каучук [Текст] / А. Роберт. – М.: Мир, 1988. – 220 с.
50. Фролов, Ю.Г. Коллоидная химия [Текст]: учеб. для вузов. / Ю.Г. Фролов. – 3-е изд., стер., испр. – М.: Альянс, 2004. – 464 с
51. Яркова, Л.П. Латексы [Текст] / Л.П. Яркова, О.С. Чечик – Л.: Химия, 1983. – 231 с.
52. Давлетбаева, И.М. Химия и технология синтетического каучука [Текст]: учеб. пособ. для вузов / И.М. Давлетбаева, Е.И. Григорьев – Казань.: КГТУ, 2010. – 116 с.
53. Гусев, Ю.К. Каучуки эмульсионной полимеризации. Состояние производства в Российской Федерации и научно-исследовательские работы Воронежского филиала ФГУП "НИИСК" [Текст] / Ю.К. Гусев, В.Н. Папков // Каучук и резина. – 2009. – № 2. – С. 2-9.
54. Говарикер, В.Р. Полимеры [Текст] / В.Р. Говарикер, Н.В. Висванатхан, Дж. Шридхар. – М.: Наука, 1990. – 384 с.
55. Гуль, В.Е. Структура и прочность полимеров [Текст] / В.Е. Гуль. – М.: Химия, 1994. – 224 с.
56. Грасси, П. Деструкция и стабилизация полимеров [Текст] / П. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 2008. – 246 с.
57. Левченко, Д.Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения

[Текст] / Д.Н. Левченко, Н.В. Бергштейн, А.Д. Худякова, Н.М. Николаева. – М.: Химия, 1967. – 200 с.

58. Непер, Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами [Текст] / Д. Непер. – М. : Мир, 1986. – 487 с.

59. Хрулев, В.М. Отделочные композиции для выравнивания поверхности бетона [Текст] / В.М. Хрулев, Т.Н. Шиббаева, М.В. Ткаченко, Р.В. Донин. – Абакан: Хакасское книжное издательство, 1997. – 48 с.

60. Литвин, О.Б. Основы технологии синтеза каучуков [Текст] / О.Б. Литвин. – 3-е изд. – М. : Химия, 1964. – 648с.

61. Карабут, Л.А. Редиспергируемый порошкообразный минерально-полимерный материал для модификации минеральных вяжущих систем [Текст]: автореферат дис. ... канд. тех. наук : 05.23.05 / Л.А. Карабут. – Омск., 2003. – 22 с.

62. Ребиндер, Н.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия [Текст] / Н.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1987. – 196 с.

63. Амиш, Ф. Использование редисперсионных порошков «RhoXimat» в производстве сухих смесей [Текст] / Ф. Амиш, Н. Рюиз // Строительные материалы. – 2000. – №5. – С. 8-9.

64. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполненных полимеров [Текст] / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 261 с.

65. Пугачева, И.Н. Выделение бутадиен-стирольного каучука из латекса в присутствии хлорида олова (VI) с применением полного факторного эксперимента [Текст] / И.Н. Пугачева, Л.Н. Стадник, С.С. Никулин // Вестник ВГУИТ. – 2012 – № 4. – С. 96-98.

66. Никулин, С.С. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков [Текст] / С.М. Никулин, И.Н. Пугачева, О.Н. Черных - М.: Академия естествознания, 2008. – 145 с.

67. Нейман, Р.Э. Коагуляция синтетических латексов [Текст] / Р.Э.Нейман.

Воронеж, 1967. – 188 с.

68. Онищенко, В.И. Справочник строительных материалов [Текст] / В.И. Онищенко. - Харьков: Фолио, 2009 – 352 с.

69. Никулин, С.С. Выделение бутадиен-стирольного каучука из латекса при пониженной температуре разными коагулирующими агентами [Текст] / С.С. Никулин, И.Н. Акатова, Н.А. Кондратьева // Прикладная химия. - 2003. - Т. 76. – Вып. 4. – С. 676-679.

70. Пат. 8301/85 Япония, МПК C08C1/14, C08L21/00. Заявка 60-8301. Япония, заявл. 29.06.95, опубл. 17.01.97

71. Корчагин, В.И. Защита окружающей среды в производстве эластомерных композиций [Текст] : автореферат дис. ... докт. тех. наук.: 03.00.16 / В.И. Корчагин. – Воронеж. – 2008. – 25 с.

72. Пат. 2351610 РФ, МПК C08C1/14, C08C1/15, C08F6/22 Способ выделения эмульсионных каучуков из латексов [Текст] / Моисеев В.В., Гуляева Н.А., Лыкова Н.Р.; заявитель и патентообладатель ОАО "Воронежсинтезкаучук". - № 2008116361/04, заявл. 24.04.08; опубл. 10.04.09

73. Солоденко, С.Г. Получение композиционных материалов на основе полимерных отходов производства [Текст] : автореферат дис. ... канд. тех. наук / С.Г. Солоденко. – Воронеж, 2002. – 16 с.

74. Складнев, Е.В. Создание композиций на основе бутадиен-стирольных каучуков, отработанных активированных углей и компонентов сточных вод [Текст]: автореферат дис. ... канд. тех. наук / Е.В. Складнев – Воронеж., 2007. – 20 с.

75. Протасов, А.В. Получение наполненного активным техуглеродом каучука СКС-30АРК на стадии латекса [Текст]: автореферат дис. ... канд. тех. наук / А.В. Протасов – Воронеж., 2012. – 20 с.

76. Пат. 2482137 РФ, МПК C08J3/22, C08L7/00, C08L21/02 Эластомерный композит и способ его получения [Текст] / ВАН Мэн-цзяо, ГРИН Мартин, К. ВАН Тин, МОРРИС Майкл Д, ЧЖАН Сюань; заявитель и

патентообладатель Кабот Корпорейшн. – № 2010137334/05, заявл. 05.02.2009; опубл. 20.03.2012. – 30 с.

77. Пат. 6048923 US. C08K/04. Elastomer composites method and apparatus [Text] / Melinda Ann Mabry; заявитель и патентообладатель Cabot corporation. - № CN1222878A; заявл. 25.03.1997; опубл. 11.04.2000. – 5 с.: ил.

78. Корчагин, В.И. Структурные превращения при получении и переработке наполненных тегулеродом каучуков, модифицированных компонентами сточных вод [Текст] / В.И. Корчагин, Ю.Ф. Шутилин, Р.А. Андреев // Каучук и резина. – 2006. – № 6. – С. 11-15.

79. Титорский, И.А. Исследование свойств латексных систем с ультрадисперсными наполнителями / И.А. Титорский, О.А. Дулина, Е.В. Еськова, Е.Ф. Буканова // Каучук и резина. – 2006. – N 6. – С. 2-5

80. Пат. 6025415 US. B60C1/00, C08J3/21 Process for the production of filled rubber mixtures [Text] / Thomas Scholl; заявитель и патентообладатель Bayer Aktiengesell. - № CA2242443A1; заявл. 2.07.1998; опубл. 15.02.2000. – 5 с.

81. Пат. 6420456. Process for hydrophobicizing particles, and their use as fillers in polymer masterbatches [Text] / заявитель и патентообладатель Ahti Koski; Bayer Inc. – № CA2242443A1; заявл. 21.05.1998; опубл. 16.07.2002.

82. Пат. 2405003 РФ, МПК C08J3/22, C08L9/00, C08L9/06, C08K3/36 Жидкофазный способ приготовления каучуковых маточных смесей, содержащих белую сажу [Текст] / Рахматуллин А.И., Елисеева И.В., Нагорняк А.Ф., П; заявитель и патентообладатель "СИБУР Холдинг" – № 2009105559/05, заявл. 17.02.2009; опубл. 27.11.2009. – 4 с.

83. А. с. 19463 НРБ, кл. C08C7/04. Способ усиления каучуков на стадии латекса [Текст] / Николински Петро Драганов. – заявл. 21.09.71; опубл. 05.05.78. – 3 с.

84. Пат. 2201422 РФ, МПК C08C1/14, C08C1/15. Способ получения эмульсионных порошкообразных каучуков [Текст] / Космодемьянский Л.В. Паутов П.Г., Сальников С.Б.; заявитель и патентообладатель ОАО НИИ

"Ярсинтез". – № 2001113880/04, заявл. 21.05.2001; опубл. 27.03.2003. – 4 с.

85. Трофимович, Д.П. Технология переработки латексов [Текст]/ Д.П. Трофимович, В.А. Берестнев. – М.: Научтехлитиздат, 2003 – 371 с.

86. Корчагин, В.И. Разработка технологии процесса получения высоконаполненного керогеном бутадиен-стирольного каучука [Текст]: автореф. дис.... канд. техн. наук / Ленингр. технол. ин-т. – Ленинград, 1985.

87. Кербер, М.Л. Физические и химические процессы при переработке полимеров [Текст] / М.Л. Кербер, А.М. Буканов, С.И. Вольфсон.- СПб.: Литография, 2013. – 318 с.

88. Вострокнутов, Е. Г. Переработка каучуков и резиновых смесей: реологические основы, технология, оборудовани [Текст] / Е.Г. Вострокнутов, М. И. Новиков, В. И. Новиков, Н. В. Прозоровская. – М.: Химия, 1980. – 280 с.

89. Ильясов, Р. С. Основы проектирования и оборудование предприятий по переработке полимеров [Текст]: Ч. 1. Оборудование шинного производства / Р.С. Ильясов, С.И. Вольфсон, М.И. Аюпов, А.А. Нелюбин, Ю.М. Казаков, Д.А. Максимов. – Казань, 2005. – 86 с.

90. Бекин, Н.Г. Оборудование и основы проектирования заводов резиновой промышленности [Текст]: учеб. пособие для вузов / Н.Г. Бекин, Н. Д. Захаров, Г. К. Пеунков и др.: под общ. ред. Н. Д. Захарова. – Л.: Химия, 1985. – 504 с.

91. Ермаков, В.И. Инженерные методы расчетов процесса получения и переработки эластомеров [Текст] / В.И. Ермаков, В.С. Шейн, В.О. Рейхсфельд – Л.: Химия, 1982. – 334 с., ил.

92. Распопов И.В., Никулин С.С., Гаршин А.П., Фазлиахметов Р.Г., Распопов В.И. Совершенствование оборудования и технологи выделения бутадиен-метилстирольных каучуков из латекса. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1997. – 66 с.

93. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии [Текст]: перевод с английского кандидата хим. наук И.А. Лавыгина - М.: «Колос»,

2003. – 458 с.

94. Пат. 2197381 РФ, МПК В29В13/06 Способ сушки синтетических каучуков [Текст] / Шияпов Р.Т., Поярков П.Н., Щербань Г.Т., Шамсутдинов В.Г., Назаров А.Ю., Федотенко М.А.; заявитель и патентообладатель ОАО "Нижекамскнефтехим" – № 2001101033/12; заявл. 11.01.2001; опубл. 27.01.2003. – 5 с.

95. Пат. 2086410 РФ МКИ В29В 13/06 Способы выделения синтетического каучука из латекса [Текст] / Николаев А.Г.; Седых В.А.; Анферов В.А.; заявитель и патентообладатель ОАО "Воронежсинтезкаучук" – № 4949294/05, заявл. 25.06.1991; опубл. 20.11.1995 – 6с.

96. А.С. 1812115 СССР, МПК В29В13/06 Червячная машина для обезвоживания каучука [Текст] / Коугия Ф.А., Баранов Г.С., Воскресенский А.М.; заявитель и патентообладатель Ленинградское научно-производственное объединение химического машиностроения. – № 4891546; заявл. 17.12.1990; опубл. 30.04.1993 – 5 с.

97. Пат. 2266819 РФ, МПК В29В15/02, С08С3/00. Способ обезвоживания полимерных материалов [Текст] / Корчагин В.И., Андреев Р.А., Мальцев М.В., Шутилин Ю.Ф.; патентообладатель Воронежская государственная технологическая академия. - № 2004104800/04; заявл. 18.02.2004; опубл. 27.07.2005 – 9 с.

98. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров [Текст] / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева – М.: КолосС, 2007. – 367 с.

99. Шутилин, Ю.Ф. Физикохимия полимеров [Текст]: Монография.– Воронеж, 2012. – 838 с.

100. Тагер, А.А Физико-химия полимеров [Текст]: учеб. пособ. для хим. фак. ун-тов / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Научный мир, 2007. – 573с.

101. Корчагин, В.И. Критические параметры деформирования высоконаполненных каучуков при течении в канале круглого сечения

- [Текст] / В.И. Корчагин // Каучук и резина. – 2004. – № 6. – С. 4-7.
102. Протасов, А.В. Реологическое поведение наполненного активным техуглеродом бутадиен-стирольного каучука [Текст] / А.В. Протасов, В.И. Корчагин // Журнал фундаментальные исследования. – 2012. – № 6 (часть 2). – С. 460-464
103. Прозоровская, Н.В. Исследование реологических свойств стереорегулярных каучуков разной степени наполнения [Текст] / Н.В. Прозоровская, О.В. Штейнварц, Е.Г. Вострокнутов, Г.В. Виноградов // Каучук и резина. – 1971. – № 7. – С. 13.
104. Корчагин, В.И. Реологические аспекты при переработке высоконаполненных каучуков [Текст] / В.И. Корчагин // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2005. – том 48. - Вып. 4. – С. 137-139.
105. Корчагин, В.И. Структурные превращения при получении и переработке наполненных техуглеродом каучуков, модифицированных компонентами сточных вод [Текст] / В.И. Корчагин, Ю.Ф. Шутилин, Р.А. Андреев // Каучук и резина. – 2006. – № 6. – С. 11-15.
106. Пат. 2293741 РФ, МПК С08С1/00, С08С1/14, С08К3/04 Способ получения модифицированных наполненных эмульсионных каучуков [Текст] / Корчагин В.И., Полуэктов П.Т., Власова Л.А., Шутилин Ю.Ф., Корчагин М.В.; заявитель и патентообладатель Воронежская государственная технологическая академия. - № 2006103463/04, заявл. 06.02.2006; опубл. 20.02.2007. – 30 с.
107. Золотарев, В.А. Битумы, модифицированные полимерами, и асфальтополимербетоны [Текст] / В.А. Золотарев // Дорожная техника. – 2009. – С. 16-22.
108. Строкин, А.С. Повышение сдвигоустойчивости и срока службы дорожных покрытий путем применения асфальтобетона каркасной структуры на модифицированном битуме [Текст]: автореф. дис. ... канд. тех. наук.: 05.23.11. – Воронеж, 2009. – 160 с.

109. Веренько, В.А. Регулирование свойств асфальтобетона модифицирующими добавками, вводимыми в смесь [Текст] / В.А. Веренько, В.В. Занкович, П.П. Яцевич // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2008. – № 40. – С. 26-28.
110. Руденский, А.В. Дорожные асфальтобетонные покрытия [Текст] / А.В. Руденский. - М.: Транспорт, 1992.- 254 с.
111. Бойченко, Г.А. Асфальтобетон. Сдвигоустойчивость и технология модифицирования полимером [Текст] / Г.А. Бойченко. – М.: Машиностроение, 1994 - 176 с.
112. Гохман, Л.М. Полимерно-битумные вяжущие на основе СБС для дорожного строительства [Текст] / Л.М. Гохман, Е.М. Гурарий, А.Р. Давыдова, К.И. Давыдова // Автомобильные дороги: Обзорная информация / Информавтодор. – М., 2002. – Вып. 4. – 111 с.
113. Кинг, Г.Н. Свойства полимерно-битумных вяжущих и разрабатываемые в США методы испытания [Текст] / Г.Н. Кинг, Б.С. Радовский // Материалы и конструкции. – 2004. – Октябрь. – С. 16-27.
114. Кинг, Г.Н. Материалы и технологии компании Koch MaLeGials для строительства и ремонта дорожных покрытий [Текст] / Г.Н. Кинг, Б.С. Радовский // Новости в дорожном деле: Науч.-технич. информационный сб./ Информавтодор. – М., 2004. – Вып. 6. – С. 28–62.
115. И.М. Руденская Органические вяжущие для дорожного строительства [Текст] / И.М. Руденская, А.В. Руденский. – М.: Транспорт, 1984. – 229 с.
116. Худякова, Т.С. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами [Текст] / Т.С. Худякова, А.Ф. Масюк, В.В. Калинин // Дорожная техника. – 2003. – С. 174-181.
117. Галдина, В.Д. Модифицированные битумы: Методические указания к лабораторной работе [Текст] / В.Д. Галдина. – Омск.: СибАДИ, 2007. - 22 с.
118. Колбановская, А. С. Дорожные битумы [Текст] / А. С. Колбановская, В.В. Михайлов. – М.: Транспорт, 1973. – 261 с.

119. Прокопец, В. С. Модификация дорожного асфальтобетона резиновыми порошками механоактивационного способа получения [Текст]: Монография / В.С. Прокопец, Т. Л. Иванова. – Омск – 2012. – 125 с.
120. Типовой технологический регламент на применение латексов Butonal NS 104 и Butonal NS 198 для модификации битумов, битумных эмульсий и асфальтобетонов [Текст]: ТР 218-03450778-374:2006. – Введ. 15.02.2006. – М.: ГосдорНИИ, 2006. – 180 с.
121. Золотарев, В.А. Влияние совместного введения полимеров и адгезионных добавок на свойства битумов [Текст] / В.А. Золотарев, С.В. Кудрявцева, С.В. Ефремов // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2008. – №40. – С. 23-25.
122. Печеный, В.Г. Битумы и битумные композиции [Текст] / В.Г. Печеный. - М.: Химия, 1990. – 255 с.
123. Постоянный технологический регламент производства нитроаммофоски (Азофоски) № 20 Агрегаты № 1,2 [Текст] / ОАО «Минудобрения» – Россошь, 2003. – 286 с.
124. ГОСТ 6484-96 Кислота стеариновая техническая (стеарин). Технические условия [Текст] – Введен 1996-05-12 – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 2011 – 16 с.
125. ГОСТ 7580-91 Кислота олеиновая техническая. Технические условия [Текст] – Введен 1991-01-01 – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 2005. – 16 с.
126. ГОСТ 8253-79 Мел химически осажденный. Технические условия – [Текст] – Введен 1979-01-07 – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 1991. – 31 с.
127. ГОСТ 20082-74 Мел природный обогащенный. Метод определения гранулометрического состава – [Текст] – Введен 1974-01-07 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 1986. – 4 с.
128. ГОСТ 269-66 Резина. Общие требования к проведению физико-

механических испытаний. – [Текст] – Введен 1966-01-07 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 1991. – 11 с.

129. ГОСТ 22245–90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия. – [Текст] – Введен 1990-01-07 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 2001. – 19 с.

130. ГОСТ Р 52056–2003. Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров стирол-бутадиен-стирол. Технические условия. – [Текст] – Введен 2003-01-07 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 2003. – 16 с.

131. ГОСТ 11501–78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. – [Текст] – Введен 1978-01-07 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 1990. – 6 с.

132. ГОСТ 11505–75. Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости. [Текст] – Введен 1975-01-07 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 1986. – 5 с.

133. ГОСТ 1506–73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости. [Текст] – Введен 1973-01-07 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 1990. – 8 с.

134. ГОСТ 11508–74. Битумы нефтяные. Метод определения сцепления битума с мрамором и песком. [Текст] – Введен 1974-01-07 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 1993. – 6 с.

135. ГОСТ 9128–97. Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Технические условия. [Текст] – Введен 1997-01-07 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 2003. – 21 с.

136. ГОСТ 12801–98. Материалы на основе органических вяжущих для дорожного и аэродромного строительства. Методы испытаний. [Текст] – Введен 1998-01-07 - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов. 2001. – 21 с.

137. Кукина, О.Б. К вопросу об использовании техногенного конверсионного мела в производстве строительных материалов [Текст] /

О.Б. Кукина // Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета – 2011. – № 3-4 – С. 25-28.

138. Ахметов, Т.Г. и др. Химическая технология неорганических веществ [Текст]: учеб. пособ. в 2 книгах. Книга 1. – М.: Высш. шк., 2002. – 688 с.

139. Бакаева, Ю.В. Изучение влияния дисперсности химически осажденного карбоната кальция на свойства ПВХ-композиций [Текст] / Ю.В. Бакаева, С.И. Богунов, Л.В. Лыгина, С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – № 2. – С. 64-66.

140. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия [Текст] / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.

141. Амелин, А.Н. Калориметрия ионообменных процессов [Текст] / А.Н. Амелин, Ю.А. Лейкин // Воронеж: изд-во ВГУ, 1991. – 103 с.

142. Перегудов, Ю.С. Термохимия ионного обмена некоторых неорганических и органических ионов [Текст] / Ю.С. Перегудов, А.Н. Амелин, В.М. Перелыгин // Журнал физической химии. 1997. – Т. 71, № 5. – С. 958 -966.

143. Кочергина, Л.А. Термохимия реакций комплексообразования иона меди (II) с фенилаланином в водном растворе [Текст] / Л. А. Кочергина, О.Н. Крутова, А.В. Емельянов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50, вып. 9. – С. 28-31.

144. Ромодановский, П.А. Энтальпии растворения и стандартные энтальпии образования l-серина в водном растворе [Текст] / П.А. Ромодановский, Н.Г. Дмитриева, С.Н. Грдчин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2009. – Т.52. - Вып. 7. - С.127.

145. Эткинс, П. Молекулы [Текст]/ П. Эткинс. – М.: Мир. 1991. – 216 с.

146. Корчагин, В.И. Реологическое исследование бутадиен-стирольных каучуков, наполненных углеродсодержащими отходами [Текст] / В.И. Корчагин // Каучук и резина. – 2006. – № 4. – С. 18-21

147. Альтзитцер, В.С. Интенсификация технологий переработки эластомерных материалов [Текст] / В.С. Альтзитцер, В.А. Берестнев // Каучук и резина. – 1997. – № 6. – С. 17-23
148. Химическая энциклопедия [Текст]: в 5 т. - М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – Т.3. – 639 с.
149. Усачев, С.В. Термоокислительная деструкция композиций бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучука [Текст] / С.В. Усачев, А.А. Филиппов, Т.Б. Малышева, С.В. Палачева // Химия и химическая технология. – 2006. – Т.49. – Вып. 3 – С. 39-42.
150. Лукоянова, Л.В. Применение метода термического анализа в исследовании эластомеров и композиций на их основе [Текст] / Л.В. Лукоянова. – М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ. 1980. – 448 с.
151. Рахматуллина, А.П. Жирные кислоты на основе растительного сырья, синтез и применение в резинах [Текст] / А.П. Рахматуллина, Р.А. Ахмедьянова, Л.А. Заварихина, А.Г. Ликумович // II Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ. – Казань. – 2002. – С. 182-183.
152. Рахматуллина, А.П. Композиции на основе олеохимических поверхностно-активных веществ в технологиях синтеза и переработки карбоцепных эластомеров [Текст]: автореферат дис. ... докт. тех. наук: 05.17.06 / А.П. Рахматуллина – Казань, 2009. – 38 с.
153. Гофман, В. Вулканизация и вулканизирующие агенты [Текст] / В. Гофман. – Л.: Химия, 1968. – 464 с.
154. Затевалов, А.М. Структурообразование углеродных и кремнекислотных наполнителей в эластомерах и их прочностные свойства [Текст]: автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.11 / А.М. Затевалов. – М., 2000. – 101 с.
155. Меледина, Л.А. Новые наполнители и промоторы адгезии для резин, полученные на основе синтетических слоистых силикатов [Текст]: автореф.

дис... канд. хим. наук: 05.17.06 / Л.А. Меледина – М., 2006. – 25 с.

156. Лазоренко, М.В. Структурные и теплофизические характеристики межфазного слоя наполненных эластомеров [Текст] / М.В. Лазоренко, С.В. Баглюк, Н.В. Рокочий, // Каучук и резина. – 1988. – № 11. – С. 17-20.

157. Литвинова, Т.В. Пластификаторы для резинового производства [Текст]: Тематический обзор / Т.В.Литвинова – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1981. – 89 с.

158. Нифталиев, С.И. Переработка вторичных продуктов при производстве минеральных удобрений [Текст] / С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, Ю.М. Малявина, С.И. Богунов // Тез. докл. междунар. научной конфер. «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» / Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж. – 2010. – С.89-91

159. Нифталиев, С.И. Получение тонкодисперсного карбонатного наполнителя из отходов нитроаммофоски [Текст] / С.И. Нифталиев, Ю.М. Малявина, Ю.С. Перегудов // Актуальные вопросы химической технологии и защитыокружающей среды: сб. материалов III Всерос. конф. – Чебоксары – 2013. – С. 218.

160. Нифталиев, С.И. Лимитирующие факторы получения гидрофобного наполнителя на основе химически осажденного карбоната кальция [Текст] / С.И. Нифталиев, Ю.М. Малявина, Ю.С. Перегудов, В.И. Корчагин, К.Б. Ким // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 4. – С. 421-425.

161. Малявина, Ю.М. Влияние количества гидрофобного агента на энтальпию взаимодействия карбонатного наполнителя с водой [Текст] / Ю.М. Малявина, Ю.С. Перегудов // Тез. докл. XXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – Екатеринбург. – 2011. – С. 272-273

162. Перегудов, Ю.С. Энтальпия взаимодействия гидрофобного мела с водой [Текст] / Ю.С. Перегудов, С.И. Нифталиев, В.И. Корчагин,

- Л.В. Лыгина, С.И. Богунов, Ю.М. Малявина // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2012. – Т.55. – №. 5. – С. 42-44.
163. Малявина, Ю.М. Калориметрические исследования взаимодействия гидрофобных карбонатных наполнителей природного и синтетического происхождения с водой [Текст] / Ю.М. Малявина, Ю.С. Перегудов // Тез. докл. XXII Российской научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» - Екатеринбург. – 2012. – С. 223-224
164. Малявина, Ю.М. Калориметрические исследования взаимодействия модифицированного химически осажденного мела с бутадиен-стирольным латексом [Текст] / Ю.М. Малявина, Ю.С. Перегудов, В.И. Корчагин // Тез. докл. XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – Екатеринбург. – 2013. – С. 4-5
165. Малявина, Ю.М. Применение модифицированного химически осажденного мела в производстве эластомерных композиций [Текст] / Ю.М. Малявина, С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, В.И. Корчагин // Материалы Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» – Новочебоксарск. – 2012. – С.166
166. Malyavina, Yu.M. The method of dealing with the wastes of ammonium nitrate phosphate fertilizer production [Text] / Yu.M. Malyavina, S.I. Niftaliev, Yu.S. Peregudov, V.I. Korchagin // High-Tech in Chemical Engineering – 2014: Abstracts of XV International Scientific Conference / Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies – Moscow – 2014.– P. 339.
167. Корчагин, В.И. Реологическое поведение высоконаполненного модифицированным карбонатом кальция бутадиен-стирольного каучука [Текст] / В.И. Корчагин, А.В. Протасов, С.И. Нифталиев, Ю.М. Малявина // XIX Международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии». – Москва – 2014. – С. 55-59.
168. Малявина, Ю.М. Прогнозирование поведения высоконаполненных

эластомерных композиций в высокоскоростном перерабатывающем оборудовании [Текст] / Ю.М. Малявина, Н.Ю. Хорин, А.В. Протасов, А.А. Голякевич // Materiály X Mezinárodní vědecko – praktická conference «Efektivní nástroje moderních věd – 2014» – Прага – 2014. – С. 45-48.

169. Нечёсова (Малявина), Ю.М. Повышение физико-механических показателей эластомеров при использовании жидкофазного наполнения [Текст] / Ю.М. Нечёсова, В.И. Корчагин, С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов // Вестник ВГУИТ. – 2015. - № 1. – С. 153-159.

170. Нифталиев, С.И. Получение дорожного покрытия с использованием высоконаполненных эластомерных композиций [Текст] / С.И. Нифталиев, В.И. Корчагин, О.А. Носов, Ю.М. Малявина // Материалы международной научно-практической конференции «Экология и рациональное природопользование как фактор устойчивого развития» / БГТУ им.В.Г. Шухова. – Белгород – 2014. – С. 227-230.

171. Malyavina, Yu.M. Modification of asphalt bituminous mixtures highly filled elastomeric compositions [Text] / Yu.M. Malyavina // Proceedings of the 1st International Academic Conference “Science and Education in Australia, America and Eurasia: Fundamental and Applied Science” – Melbourne – 2014. – P. 168-171.

172. Нифталиев, С.И. Технологическая схема получения гидрофобного карбонатного наполнителя из отходов производства нитроаммофоски [Текст] / С.И. Нифталиев Перегудов Ю.С., Мальцев М.В., Малявина Ю.М. // Химическая промышленность сегодня. – 2014. – № 6. – С. 26-32.

173. Andersson, L.O. Optimizing mixing performance through filler dispersion control [Text] / L.O. Andersson, J. Sunder, S. Persson, L. Nilsson // Rubber World. – March. – 1999. – P. 36-42.

174. Barlow, F.W. Rubber compounding: Principles, materials, and techniques [Text] / Marcel Dekker. – New York. – 1993. – P. 294.

175. Sommer G. Troubleshooting Rubber Problems [Text] / G. Sommer. – Cincinnati, 2014. – 310 p.
176. Limper. A. Mixing of Rubber Compounds [Text] / A. Limper. – Munich, 2012. – 252 p.
177. Fröhlich, J. The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement [Text] / J. Fröhlich, W. Niedermeier, H.D. Luginsland // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – № 36. – 2005. – P. 449-460.
178. Shanmugharaj, A.M. Rheological properties of styrene-butadiene rubber filled with electron beam modified surface treated dual phase fillers [Text] / A.M. Shanmugharaj, A.K. Bhowmick // Radiation Physics and Chemistry. – 2004. – V. 69 – P. 91-98.

ПРИЛОЖЕНИЕ

УТВЕРЖДАЮ

Проректор ВГМА

по научно-инновационной
деятельности

проф. Кунин В.А.

« » 2014 г.



УТВЕРЖДАЮ

Проректор

по научной работе

д-р.в.с. проф. Евтушенко Е.И.

2014 г.



АКТ

испытания эластомерных композиций
при приготовлении полимерно-битумного вяжущего и асфальтобетона

В сентябре 2014 года в «Лаборатории испытания свойств органических вяжущих» и «Лаборатории асфальтобетона» кафедры «Автомобильные и железные дороги» Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова при участии сотрудников:

- ФГБОУ ВПО БГТУ им. В.Г. Шухова (профессор Ядыкина В.В., заведующий лабораторией Денисов В.П.);

- ГБОУ ВПО ВГМА им. Н.Н. Бурденко (профессор Нифталиев С.И., аспирант Нечёсова Ю.М.);

были испытаны эластомерные композиции в составе полимерно-битумных вяжущих для производства асфальтобетона, полученные с использованием тонкодисперсного химически осажденного карбоната кальция, гидрофобизированного стеариновой кислотой, и бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК.

Испытания проводились на битуме БНД 60/90 Саратовского НПЗ и асфальтобетоне типа Б марки 3. Результаты исследований свидетельствуют о том, что использование эластомерных композиций в полимерно-битумном вяжущем обеспечивает оптимизацию вязкостно-эластичных свойств, повышает температуру размягчения битума, увеличивает его адгезию к минеральным материалам.

Таблица

Показатели свойств образцов асфальтобетона типа Б, марка 3

Показатели свойств	Требования ГОСТ	Фактические показатели		
		Без добавки	С исследуемой добавкой	
			4%	8%
Водонасыщение, %	1,5...4,0	2,7	1,6	1,5
Предел прочности при сжатию, МПа при температуре:				
+20 ⁰ С	>2,2	3,8	4,6	4,7
+50 ⁰ С	>1,2	1,1	1,6	1,9
0 ⁰ С	<12	10,3	9,7	9,5
Водостойкость	>0,85	0,92	1,02	1,04
Термоустойчивость R ₅₀ / R ₂₀	-	0,3	0,35	0,4
Коэффициент температурной чувствительности R ₀ / R ₅₀	-	9,36	6	5
Предел прочности на растяжение при расколе при t 0 ⁰ С (трещиностойкость)		5,9	5,9	5,8
сдвигоустойчивость по: -коэффициенту внутреннего трения tg φ		0,93	0,93	0,98
-сцеплению при сдвиге при t+50 ⁰ С		0,23	0,4	0,4

Анализ физико-механических характеристик асфальтобетона с использованием эластомерных композиций, испытанных по методике ГОСТ 12801-84 (таблица) показал, что предел прочности при сжатию при температуре 20⁰С возрастает на 20 %, при температуре 50⁰С – на 40-50 %; увеличивается водостойкость, сдвигоустойчивость по сцеплению при сдвиге при температуре 50⁰С на 70%; повышается термоустойчивость.

Техническими результатами являются: переработка химически осажденного карбоната кальция, являющегося отходом производства

минеральных удобрений, повышение физико-механических и эксплуатационных характеристик асфальтобетона.

ВЫВОД: возможно промышленное использование эластомерных композиций, наполненных тонкодисперсным химически осажденным карбонатом кальция, гидрофобизированным стеариновой кислотой, в составе асфальтобетона для повышения качества асфальтобетонного покрытия автомобильных дорог.

От ФГОУ ВПО ВГМА:



проф. Нифталиев С.И.

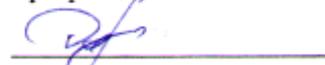


асп. Нечёсова Ю.М.

От ФГБОУ ВПО БГТУ



проф. Ядыкина В.В.



зав. лаб. Денисов В.П.