

РЕФЕРАТ

Дипломна робота на тему: «Вплив рецептурних та технологічних факторів на властивості самозатухаючого композиційного матеріалу на основі бутадієн-нітрильного і хлоропренового каучуків»: 107 с., 10 рис., 28 табл., 3 додатки, 65 джерел.

Об'єкт дослідження: самозатухаючі полімерні композиції на основі хлоропренового та бутадієн-нітрильного каучуків.

Мета роботи: створити самозатухаючу композицію з максимально низьким часом самозатухання (менше 30с).

В роботі проведено аналіз існуючих самозатухаючих полімерних матеріалів та композицій, та виявлено недоліки цих композицій, також було проведено аналіз існуючих інгредієнтів. На основі цих даних було складено загальну рецептуру, експериментально оптимізовано масове співвідношення каучуків, обрано пігмент, вулканізатор, інгібітор, антиоксидант, прискорювач вулканізації, наповнювач, пластифікатор та антипірен.

Досягнуто мінімального часу само затухання композиції з антипіренами.

АНТИПІРЕНИ БУТАДІЄН-НІТРИЛЬНИЙ ВУЛКАНІЗАЦІЯ ГОРІННЯ ГРАФІТ
ДЕКАБРОМДИФЕНІЛОКСИД ІНТЕРКАЛЬОВАНИЙ КАУЧУК КОМПОЗИЦІЯ
РЕЦЕПТУРА САМОЗАТУХАЮЧА ХЛОРОПРЕНОВИЙ

ABSTRACT

Graduate work on "The influence of prescription and technological factors on properties of self-extinguishing composite material based on butadiene-nitrile and chloroprene rubber" 107 p. 10 fig., 28 tabl., 3 applications, 65 sources.

Object development: self-extinguishing polymer compositions based on chloroprene and butadiene-nitrile rubbers.

Objective: To create a self-extinguishing composition with the lowest self-extinguishing time (less than 30 seconds).

The paper analyzes the existing self-extinguishing polymer materials and compositions, and found weaknesses of these compositions, also existing ingredients were analyzed. Based on these data the total formulation was prepared, were experimentally optimized weight ratio of rubbers, were selected pigment, vulcanizer, inhibitor, antioxidant, vulcanization accelerator, filler, plasticizer and fire retardant.

Were achieved minimum time of self-extinguishing of compositions with flame retardants.

BURNING BUTADIENE-NITRILE CHLOROPRENE COMPOSITION
DEKABROMDYFENILOKSYD GRAPHITE INTERCALATED RECIPE
RETARDANT RUBBER SELF-EXTINGUISHING VULCANIZATION

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів.....	8
Вступ	9
1 Літературний огляд.....	12
1.1 Закономірності горіння полімерних матеріалів.....	13
1.2 Вибір компонентів самозатухаючих композицій.....	16
1.3 Антипіренові добавки.....	17
1.4 Вибір каучуку для створення самозатухаючих композицій.....	20
1.5 Складання рецептур самозатухаючих еластомерних композицій	26
2 Методи дослідження.....	41
2.1 Методи дослідження фізико-механічних показників композиційного матеріалу.....	41
2.1.1 Дослідження на морозостійкість.....	41
2.1.2 Визначення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення 20%.....	44
2.1.3 Визначення твердості.....	45
2.1.4 Визначення пластоеластичних властивостей.....	46
2.1.5 Дослідження на термічне старіння.....	49
2.2 Методи дослідження стійкості матеріалу до дії масла.....	51
2.3 Методи дослідження відносної деформації стиснення 30% в маслі.....	54
2.4 Методи визначення займистості під впливом джерела запалювання.....	57
3 Експериментальна частина.....	60
3.1 Визначення морозостійкості по еластичному відновленню після стиснення.....	67
3.2 Визначення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення 20%.....	68

3.3	Визначення твердості по Шор А, одиниці Шор А.....	70
3.4	Визначення пластоеластичних властивостей.....	72
3.5	Встановлення стійкості матеріалів до термічного старіння.....	77
3.6	Дослідження на стійкість до дії масла.....	78
3.7	Визначення відносної деформації стиснення 30% в маслі АМГ-10.....	79
3.8	Визначення займистості під впливом джерела запалювання.....	80
4	Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях.....	83
4.1	Охорона праці.....	83
4.1.1	Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів. Заходи з охорони праці.....	83
4.1.1.1	Повітря робочої зони.....	83
4.1.1.2	Виробниче освітлення.....	85
4.1.1.3	Захист від виробничого шуму і вібрації.....	87
4.1.1.4	Теплове випромінювання.....	87
4.1.1.5	Електробезпека.....	88
4.2	Безпека в надзвичайних ситуаціях.....	89
4.2.1	Атестація робочих місць.....	89
4.2.2	Безпека проведення експериментальної частини НДР.....	92
4.2.3	Пожежна безпека.....	92
4.2.4	Аналіз небезпеки об'єкта, що проектується.....	93
	Висновки.....	99
	Перелік посилань.....	100
	Додаток А Рецептuru композиції з підвищеною стійкістю до горіння.....	105
	Додаток Б Відповідність позначень гідравлічних масел по ГОСТ 17479.3-85... ..	106
	Додаток В Характеристики низькозастигаючих гідравлічних масел МГЕ-10А, ВМГЗ, АМГ-10.....	107

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І
ТЕРМІНІВ

ПХП – Полівінілхлорид

БНК – Бутідаєн-нітрильний каучук

НК – Натуральний каучук

КІ – Кисневий індекс

ТРГ – Терморозширений графіт

ІГ – Інтеркальований графіт

ХП – Хлорпарфін

ПЕ – Поліетилен

ПП – Поліпропілен

ПТФЕ – Політетрафторетилен

ЕПК – Етиленпропіленовий каучук

ПБ – Бутадієновий каучук

СКІ – Ізопреновий каучук

БСК – Бутадієн-стирільний каучук

ХСПЕ – Хлорсульфурований поліетилен

ХПЕ – Хлорований поліефір

ЕПТ – Потрійний етилен-пропіленовий каучук

СКЕП – Етилен-пропіленовий сополімер

ЕХГК – Епіхлоргідриновий каучук

мас.ч. – масові частини

ВСТУП

Зниження займистості і горючості полімерів та створення пожежобезпечних матеріалів - актуальна проблема, що вимагає невідкладного вирішення. У багатьох розвинених країнах прийняті спеціальні постанови про заборону або обмеження використання горючих полімерних матеріалів у будівництві промислових і житлових споруд, у виробництві літаків, автомобілів, суден і ж/д вагонів, електротехніки та електроніки і т.д.(ДСТУ 3220-95 Пожежовибухобезпека в суднобудуванні. Загальні вимоги. А також НАПБ В.02.007-98/510 Положення про відомчу пожежну охорону об'єктів морського і річкового транспорту України).

Існує три основних принципових способи одержання полімерних матеріалів з пониженою горючістю [3]:

- синтез малогорючих базових полімерів,
- хімічна і фізична модифікація полімерів,
- застосування сповільнювачів горіння (антипіренів).

Перший напрямок реалізується в полімерах двох типів [3]. До першого належать полімери, при розкладанні яких утворюються негорючі гази (фтор, хлор-, азотовмісні). До другого типу відносять високотермостійкі гетероциклічні полімери (кремнійорганічні, полісульфони, поліфеніленсульфоксиди, полііміди і т.п.).

Другий напрямок у розробці негорючих полімерів базується на хімічній і фізичній модифікації карбоцепних полімерів шляхом, наприклад, проведення реакцій хлорування (бромуювання).

Однак висока вартість витрат на організацію виробництва нових негорючих полімерів і/або розробку технологій модифікування обмежує області практичного використання цих двох напрямків. Крім того, оскільки поліолефіни не містять функціональних груп, можливості їх хімічної модифікації істотно обмежені.

У зв'язку з цим найбільш поширеним і ефективним способом зниження горючості полімерних матеріалів залишається третій напрямок - застосування

спеціальних добавок - сповільнювачів горіння (антипіренів), які вводяться в склад композиції на стадії її виготовлення.

В нашому випадку було проведено аналіз, і вирішено застосувати декабромдифеніл оксид та інтеркальований графіт. Декабромдифеніл оксид є в більшості випадків найбільш використовуваною ароматичною галогенвмісною сполукою в еластомерах. Так як він дуже термостабільний, то може використовуватися там, де потрібен опір до високих температур. Інтеркальований графіт має стійкість при високих температурах, високу хімічну стійкість, низький коефіцієнт тертя. Унікальна якість терморозширеного графіту полягає в пластичності, що робить його чудовим матеріалом для виробництва високоякісних ущільнювачів. Вироби з ТРГ зберігають високі експлуатаційні якості протягом усього терміну служби.

Метою роботи є встановлення взаємозв'язку між складом гумової суміші на основі хлоропренового та бутдієннітрильного каучуків і комбінації антипіренів (декабромдифеніл оксиду та інтеркальованого графіту) на здатність її до самозатухання, що є частиною науково-дослідних робіт у Науково-дослідному інституті «Еластик». Роботи на еластику показали що час самозатухання гумової суміші рівен 40 секунд. Тому додатковою метою роботи є розробка самозатухаючих композицій з часом самозатухання менше 30 секунд.

Задачі магістерської дисертації:

- Провести літературний пошук та обґрунтувати вибір вихідних компонентів для створення композиції.
- Обрати каучуки та антипірени виходячи з призначення гумової суміші.
- Встановити оптимальне співвідношення каучуків.
- Визначити оптимальні концентрації введення антипіренів.
- Дослідити рецептурні та технологічні властивості зразків композиції.

Об'єкт дослідження: самозатухаючі полімерні композиції, що містять антипірени.

Предмет дослідження: самозатухаючі полімерні композиції на основі хлоропренового та бутадієн-нітрильного каучуків, які містять такі антипірени як декабромдифеніл оксид та інтеркальований графіт.

Наукова новизна в роботі: вдосконалено підбір антипіренів в сумішах хлоропренового і бутадієннітрильного каучуків.

Практична значимість даної роботи полягає в тому, що було одержано оптимізовані рецептури самозатухаючих композицій на основі суміші бутадієннітрильного та хлоропренового каучуків, які можуть бути використані у виробництві ущільнювачів.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

У зв'язку з широким застосуванням гумових виробів виникла необхідність створення гум, що не підтримують горіння або повністю негорючих. Крім того, можливе самозаймання гумових сумішей в процесі виготовлення і переробки (наприклад, в результаті поганого відводу тепла в гумозмішувачах нагрівання до 180⁰С може призвести до екзотермічних процесів і швидкому саморозігріву гумової суміші, що при контакті з повітрям викличе самозаймання [1]).

Зазвичай пожежонебезпеку полімерів оцінюють за легкістю підпалювання, швидкості поширення полум'я, виділенню тепла, димоутворенню, токсичності продуктів горіння, здатності до самозагасання. Однак ці критерії є якісними і недостатньо однозначні, тобто невідомий точний взаємозв'язок умов і результатів лабораторних випробувань з реальною пожежною обстановкою.

Численні методи дослідження та оцінки горючості полімерних матеріалів можна розділити на чотири групи:

- кінетичні (по швидкості горіння або підпалювання, швидкості, поширення полум'я та ін.);
- теплові (по теплотам згоряння, показниками займистості та ін.);
- температурні (по температурах займання, самозаймання та ін.);
- концентраційні (за концентраціями компонентів горючої суміші).

Однак результати, отримані різними методами, можуть призвести до неоднакових і навіть протилежних висновків про відносну вогнестійкості різних гум [2].

При лабораторних порівняльних оцінках горючості полімерів широко застосовують метод кисневого індексу (КІ), який вказує мінімальний вміст, кисню в суміші з азотом, необхідне для підтримки горіння зразка. Перевага цього методу випробувань – висока відтворюваність умов експерименту. Збільшення КІ означає зниження горючості матеріалу, так як при цьому зростає кількість кисню, необхідне

для підтримки горіння. Вважають, що полімери, для яких КІ перевищує 27°C є самозатухаючим. Наприклад, ПЕ і ПП, для яких КІ дорівнює 17%, горять на повітрі, а ПТФЕ, для якого КІ становить 95%, може горіти тільки в кисні. Значення КІ характеризує мінімальну температуру, при якій стехнометрична суміш летких продуктів піролізу полімеру кисню та азоту після штучного підпалювання продовжує горіти [4]. Значення КІ при 100, 200 і 300°C складають 92, 78 і 55% від значення КІ при 25°C незалежно від складу полімерної композиції. Встановлено емпіричні залежності для розрахунку КІ по структурній формулі полімеру, при цьому КІ часто прямо пропорційний вмісту антипіренів в полімері за ГОСТ 12.1.044 [5].

1.1 Закономірності горіння полімерних матеріалів

Речовини в конденсованому стані, тобто тверді і рідкі матеріали, самі по собі горіти не здатні. Горінню схильні тільки речовини, що знаходяться в газоподібному (пароподібному) стані. Тому займанню обов'язково повинен передувати розпад полімерних матеріалів з утворенням достатньої кількості горючих газоподібних продуктів. Горіння полімерів являє собою дуже складний фізико-хімічний процес, який детальніше зображено на рис.1.1.

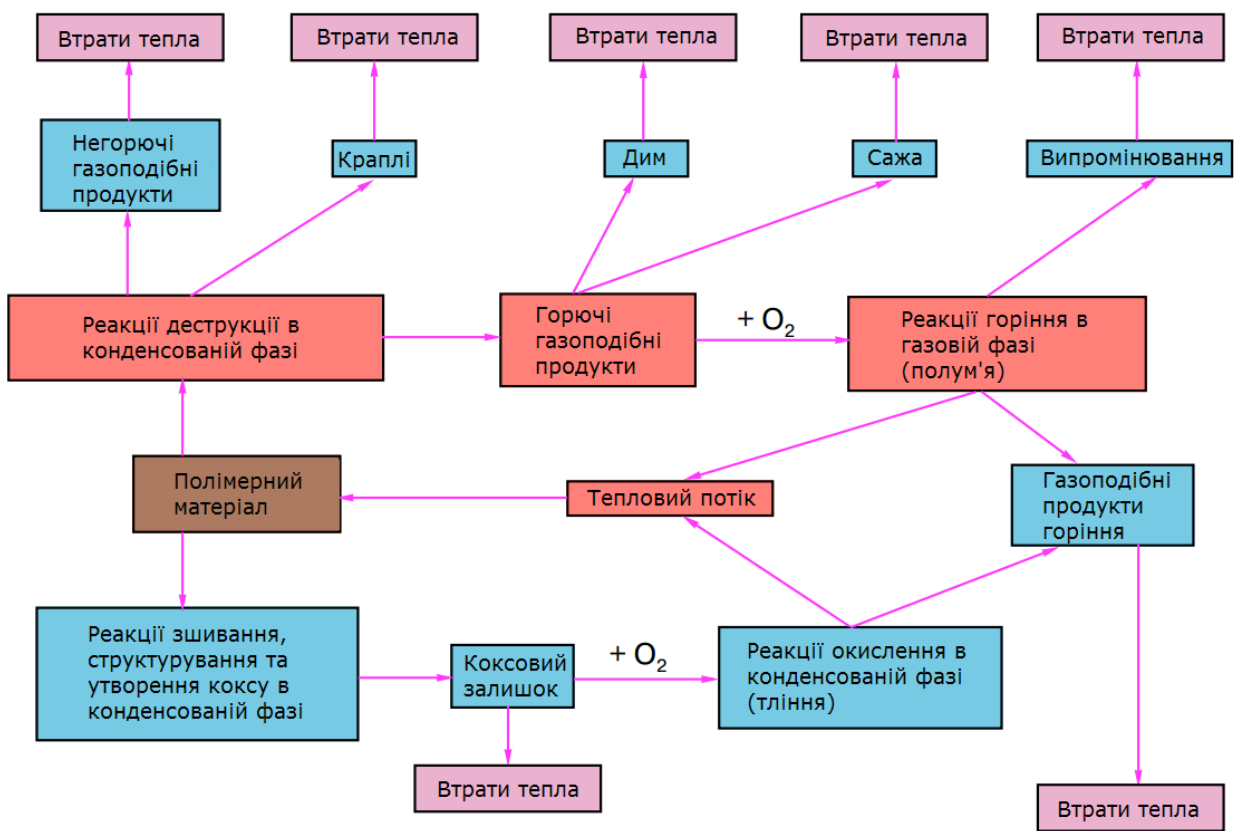


Рисунок 1.1 – Схема горіння полімерних матеріалів.

Горіння полімерів відбувається в результаті взаємопов'язаних хімічних, фізико-хімічних і фізичних процесів. Виділяють наступні стадії процесу горіння [5].

Зазвичай первинний нагрів здійснюється від зовнішнього джерела тепла, але надалі підведення тепла до полімерного матеріалу часто відбувається в результаті екзотермічних хімічних реакцій при розпаді і горінні.

Спочатку відбувається деструкція макромолекул по найбільш слабким хімічним зв'язкам. При подальшому підвищенні температури відбувається руйнування більшості хімічних зв'язків і втрата маси полімерного матеріалу в результаті деполімеризації, статистичного розриву макромолекул і відщеплення бічних груп. При розкладанні полімерного матеріалу утворюються горючі гази (метан, етан, етилен, формальдегід, ацетон, оксид вуглецю та ін.), негорючі гази (діоксид вуглецю, галогенні та ін.), рідини (полімер, що частково розпався), твердий залишок (вугілля), полімерні уламки або захоплені тверді частинки (дим). При цьому дуже важливі співвідношення між горючими і негорючими продуктами розкладання, температура початку розкладання, екзо- або ендотермічний характер

процесу. Склад продуктів розкладання залежить від складу полімерного матеріалу, температури і швидкості підвищення температури, можливість відведення летких продуктів піролізу.

Газоподібні продукти розкладання, виділяючись з полімерного матеріалу, взаємодіють з киснем повітря і спалахують. Однак займання відбувається тільки при певному співвідношенні концентрацій горючих газів повітря. При недостатній концентрації горючих газів або кисню займання не відбувається. Ця стадія процесу характеризується температурою займання-мінімальною температурою, при якій спостерігається займання газів - від зовнішнього джерела (іскра, полум'я), і більш високою температурою самозаймання, при якій зовнішнє джерело не потрібне. Температура поверхні, при якій леткі продукти термічного розкладання більшості каучуків виділяються зі швидкістю, достатньою для займання, знаходиться в інтервалі від 325°C (дієнові каучуки) до 500°C. Самозапалювання відбувається при температурі поверхні 620-670°C [6].

Горіння відбувається в результаті взаємодії горючих газів, що виділяються з полімерного матеріалу, з киснем повітря. Інтенсивність процесу визначається підведенням горючих газів і кисню в зону горіння. Тепло, що виділяється підвищує температуру горючих і негорючих газів, а також температуру полімерного матеріалу, викликаючи його розкладання і забезпечуючи подальше горіння.

Таким чином, процес горіння відбувається в основному поза полімерного матеріалу. Розрізняють чотири дискретні зони цього процесу.

1. Зона полімерного матеріалу, з якого низькомолекулярні продукти термічного і термоокислювального розкладу поступають в зовнішнє середовище. При зменшенні швидкості горіння через великі теплові втрати полімерний матеріал обвуглюється, при доступі повітря можливо тління (горіння без полум'я). Твердий коксовий залишок перешкоджає подальшому горінню полімерного матеріалу. Здатність до утворення такого залишку є адитивною властивістю мономерної ланки макромолекули. Встановлено наступну емпіричну залежність: $KI = 17,5 + KO$, де KO -коксовий залишок, визначений при 830°C за відсутності кисню [7].

2. Газоподібна передполум'яна зона, в якій низькомолекулярні продукти розкладання полімерного матеріалу нагріваються, піддаються подальшому розпаду, окисленню киснем і взаємодіють з вільними радикалами, дифундуючими з полум'я.

3. Зона полум'я, в якій горючі низькомолекулярні продукти накопичуються в достатній концентрації і різко підвищується температура в результаті виділення теплоти згоряння.

4. Зона продуктів згоряння, в якій продукти реакції змішуються з більш холодним навколишнім середовищем.

1.2 Вибір компонентів самозатухаючих композицій

Вогнестійка гумова суміш повинна містити такі компоненти [3]:

- Каучук, при розкладанні якого виділяється мінімальна кількість горючих низькомолекулярних продуктів.
- Стабілізатори, які при підвищенні температури запобігають деполімеризації каучуку і відщепленню бічних груп макромолекул.
- Речовини, які при підвищенні температури розкладаються з виділенням негорючих газів і парів, що надходять в зони горіння і заважають займанню (знижуючи концентрацію горючих газів, перешкоджаючи доступу кисню в зону горіння і до поверхні полімерного матеріалу).
- Речовини, що сприяють обуглюванню гуми і утворення на її поверхні склоподібного шару, що не окислюється, що утрудняє потік повітря, газів і тепла через поверхню.
- Інградієнти (наповнювачі), що збільшують теплопровідність гуми, внаслідок чого швидкість її нагрівання від полум'я зменшується.
- Речовини, продукти розкладання яких є інгібіторами вільнорадикального процесу горіння.

Зазвичай застосовуються інградієнти гумових сумішей, виключаючи речовини, що виділяють при нагріванні значну кількість горючих низькомолекулярних продуктів.

Небажано застосування інгредієнтів, які при підвищенні температури до 200-300°C виділяють горючі гази або вступають в екзотермічні реакції з іншими інгредієнтами і продуктами їх розпаду, а також з киснем.

1.3 Антипіренові добавки

Вогнестійкість гум підвищують за допомогою антипіренів – речовин, що уповільнюють або запобігають горіння гум. В ряду традиційних інгредієнтів гумових сумішей найбільший вплив на горючість надають каучук, пластифікатори і наповнювачі, а в гумах з галогенвмісних каучуків - також акцептори кислоти. В табл.1.1 коротко розглянуті основні класи антипіренів. Більш докладний перелік цих речовин наведено, наприклад, в [7, 8, 9].

Таблиця 1.1 – Класифікація антипіренів

№ п / п	Клас антипіренів	Типові представники	Примітки та пояснення
1	Бромовані вуглеводні, в тому числі: а) реактивні; б) адитивні;	а) тетрабромбісфенол А (ТВА), бромовані поліоли, тетрабромфталевий ангідрид; б) декабромдифеніл оксид (DBDPO), гексабромциклодекан, бромований полістирол, похідні ТВА	Застосовують спільно з синергістами - оксидами сурми (3:1) Безперспективні з точки зору токсичності - в електротехніці, але досліджується вплив в інших галузях.*

Продовження таблиці 1.3.1

2	Сполуки фосфору, в тому числі: а) ефіри фосфорної кислоти; б) неорганічні сполуки фосфору, фосфінати і N/P-системи	а) трис(хлорпропіл) фосфат, тридихлорізопропілфосфат, триалкіл фосфат, триалкілфосфати; б) червоний фосфор і поліфосфати амонію, фосфінати Al (Zn)	Органічні фосфати одночасно є пластифікаторами для ПВХ. Механізм інтумесценції - коксування і спучування поверхні палаючого полімеру і утворення захисного шару
3	Гідроксиди металів	Алюмінію тригідрат (ATH) магнію гідроксид	Гідроксид магнію більш перспективний із-за кращого димопригнічування та низької вартості
4	Хлоровані вуглеводні	Олігомерні хлорпарафіни	Одночасно є пластифікаторами для ПВХ. Застосовують спільно з синергістами - оксидами сурьми (3: 1)
5	Похідні меламіну	Ціанурати і фосфати меламіну	Механізм інтумесценції
б	Інші	Борат цинку, сполуки молібдену	Проявляють високі димопригнічуючі властивості, конкурують з оксидами сурми

*Оскільки декабромдифеніл оксид (DBDPO) є ефективним антипіреном, було вирішено перевірити його здатність до самозатухання, але щоб зменшити введenu масову частину, його було доповнено інтеркальований графітом.

Фосфорвмісні антипірени більш ефективні в масі полімеру на стадії його розкладання, ніж в газоподібних зонах на стадіях займання і горіння. При їх використанні можливе протікання окислювальних реакцій з подальшою дегідратацією і утворенням води, негорючих газів, вуглецю; на поверхні полімеру утворюється захисний шар з вугілля та нелетких фосфорвмісних продуктів; зменшується швидкість розігріву полімерного матеріалу.

Оптимальна концентрація фосфорвмісних антипіренів залежить від типу полімеру і є більш високою для полімерів, що горять без утворення вугілля. Проте ефективність усіх фосфорвмісних речовин однакова і не обов'язково прямо пропорційно залежить від вмісту фосфору. У гумових сумішах застосовують трикрезилфосфат, дифенілксіленілфосфат, трибутилфосфат і трифенілфосфат. Ці фосфорвмісні антипірени іноді підвищують морозостійкість і менше знижують термостійкість гум у порівнянні з галогенвмісними сполуками [10].

Галогеновмісні антипірени ефективні в зонах розкладання, передполум'яною і полум'я. По-перше, галогенвмісні гази інгібують горіння, хімічно взаємодіючи з вільними радикалами з полум'я. По-друге, важкі галогенвмісні гази утворюють захисний шар, який фізично ускладнює доступ кисню і тепла до полімерного матеріалу. По-третє, в результаті хімічних реакцій, що призводять до збагачення полімерного залишку великою кількістю подвійних зв'язків, прискорюється обвуглювання полімеру. Бромвмісні сполуки більш ефективні, ніж хлорвмісні; аліфатичні або аліциклічні бромвмісні сполуки більш ефективні, ніж ароматичні. В якості бромвмісних антипіренів застосовують три (2,3-дибромпропіл) фосфат, три (бромхлорпропіл) фосфат, тетраброметан, полівінілбромід, подвійний дибромпропіловий ефір тетрабромбісфенола А та інші сполуки.

При однаковому вмісті фосфору ефективність фосфор галогенвмісних антипіренів в основному визначається ступенем їх галогенування, причому бромовані сполуки ефективніше хлорованих. Для придушення горіння полімерів широко застосовують хлорпарафіни (ХП наприклад, рідкі ХП-600А, ХП-600Б, ХП-470 (42-45% хлору), ХП-333 (24% хлору) і твердий ХП-1100 (70% хлору).

Борвмісні антипірени ефективні в зоні розкладання і збільшують кількість вугілля, що утворюється при горінні полімерного матеріалу. При однаковому вмісті бору гідратовані сполуки (борна кислота) більш ефективні, ніж безводні (борний ангідрид). Додавання $(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3$, $(\text{NH}_4)_4\text{B}_2\text{O}_7$, відповідних солей натрію і їх сумішей з фосфатами сприяє утворенню склоподібного захисного шару на полімерах, що горять, що, мабуть, обумовлено низькою температурою плавлення боратів [11].

Гідроксид алюмінію знижує кількість енергії, що витрачається в ході горіння внаслідок ендотермічних процесів дегідратації і випаровування. На початковій стадії процесу займання такий наповнювач-антипірен може сприяти появі на поверхні матеріалу склоподібного шару з низькою теплопровідністю і високою відбивною здатністю; в результаті розбухання наповнювачів при нагріванні також може утворюватися поверхневий шар з низькою теплопровідністю.

Комбінації сполук, що містять одночасно галоген і фосфор або сурму і фосфор, є більш ефективними антипіренами, ніж індивідуальні галогенсурьма-або фосфорвмісні сполуки. Застосування таких синергічних сумішей антипіренів дозволяє значно знизити вміст галогену або фосфору в полімері. Слід зазначити, що сам по собі триоксид сурми не є антипіреном і навіть підвищує тривалість тління гум. Припускають, що дія оксиду сурми обумовлена утворенням при горінні газоподібного галогенида, обриває ланцюгову реакцію горіння.

Галогеновмісні антипірени, що розкладаються вже при 200-400°C, ефективні на стадії займання, але продукти їх розпаду відсутні при більш високій температурі на стадії горіння. Наявність в матеріалі інгредієнтів, хімічно взаємодіють з галогеновмісними антипіренами, дозволяє значно збільшити тривалість їх дії. В якості таких інгредієнтів можуть використовуватися триоксид сурми, солі цинку, фосфати і силікати цинку, титану та інших металів.

1.4 Вибір каучуку для створення самозатухаючих композицій

Вуглеводневі каучуки, що не містять атомів галогену, є горючими полімерами. Питома теплота згоряння вуглеводневих каучуків і низькомолекулярних летких продуктів їх піролізу становить (3,7-5,0)-104 кДж/кг, що цілком достатньо для подальшого піролізу полімеру-після його займання. Галогеновмісні і

кремнійорганічні каучуки зазвичай є самозатухаючим, але можуть горіти при недостатньому вмісті хлору в полімері.

Значення КІ для різних каучуків складають: ЕПК, ПЕ, ПП, ПІ, ПБ, БСК - 18%, ХСПЕ - 27%, ПХП - 40%, а для поліамідних і поліефірних волокон - 20-22% [12]. За даними роботи [2], КІ для гум на основі різних каучуків становить: ХПЕ-від 30 до 35%, ПХП - від 29 до 57%, ХСПЕ - від 25 до 52%, ЕПТ - від 10 до 29%, ФК - від 42 до 100%, БК - від 18 до 19%, БНК - від 17 до 20%, КК - від 20 до 43%, БСК - від 18 до 25%. У кисні горять всі каучуки, за винятком нітросокаучука. При тиску кисню 12 МПа температура самозаймання НК і СКЕП дорівнює 142°C і 180°C, але зі зменшенням тиску кисню температура самозаймання каучуків підвищується. Пластифікатори нафтового походження значно збільшують горючість гум і вимагають введення додаткової кількості антипіренів [7]. Ступінь вулканізації мало впливає на вогнестійкість і термостійкість каучуків, але КІ гум дещо знижується в результаті пластикації каучуку [13].

Гуми з НК стають негорючими при додаванні суміші 25 мас.ч. триоксиду сурми і 50 мас.ч. хлорпарафіни, гуми з СКІ-20 і 40 мас.ч. цих речовин. Отримано вогнестійкий галоген НК [14].

Гуми з ПБ стають негорючими при додаванні суміші 30 мас.ч. триоксиду сурми і 30 мас.ч. хлорпарафіни [14] або в результаті галогенування каучуку [15].

Для отримання вогнестійкої гуми з БСК рекомендується застосовувати 10 мас.ч. триоксиду сурми і 20-60 мас.ч. хлорпарафіни [16], або 15 і 30 мас.ч. цих речовин [17], або суміш з 5 мас.ч. триоксиду сурми, 20 мас, ч, хлорпарафіни і 25 мас.ч. гідратованого алюмінію [18]. Зміст антипіренів можна знизити при застосуванні БСК, що містить хлорвмісний пластифікатор.

Вогнестійкість гум з БНК можна підвищити до задовільного рівня шляхом додавання (мас, ч.) Триоксиду сурми (25) і хлорпарафіну (50) [17] або діоксиду кремнію (30) і трикрезилфосфату (30) [14] або триоксиду сурми (10), хлорпарафіну (20) і тетрабромбісфенолу А (10) [5]. Вогнестійкість зростає при введенні в гумову суміш ПВХ. При цьому можна знизити вміст антипіренів.

У гумову суміш, що містить БНК і ПХП (70:30), досить додати 10 мас.ч. триоксиду сурми і 20 мас.ч. хлорпарафіну. Якщо в суміші міститься рівну кількість БНК і ПХП, то досить додати по 10 мас.ч. цих речовин [19]. Заміна триоксиду сурми на оксиди заліза істотно підвищує вогнестійкість гум на основі суміші БНК і ПХП. Як пластифікаторів вогнестійких гум з БНК рекомендуються ТКФ, три(бутоксиметил)фосфат, хлоровані парафіни, трибутилфосфат, тріфенілфосфата, три(дихлоретил)фосфат, три-Р-(хлоретил)фосфат .

Наповнені гуми з ПХП, що містить приблизно 40% (мас.) Хлору, зазвичай є самозатухаючим, але для надання більшої вогнестійкості в гумові суміші вводять мінеральні наповнювачі (гідроксид алюмінію, каолін, силікат кальцію), а також ефективні антипірени. Для захисту гум з ПХП від горіння рекомендується комбінація триоксиду сурми з боратом цинку та/або хлорпарафіни, які знижують тривалість горіння гум до нуля, але не впливають на тривалість тління. Гума з ПХП, що містить по 30 мас.ч. триоксиду сурми і бората цинку, гасне відразу ж після видалення з полум'я, а гума без антипіренів горить 30с [20]. Тип наповнювача суттєво впливав на вогнестійкість гум з ПХП. Після видалення полум'я гуми, що містять технічний вуглець, довше тліють, а гуми, що містять мінеральні наповнювачі, довше горять. Тонкодисперсний карбонат кальцію і оксид цинку трохи знижують, а розбавлення горючого матеріалу інертним каоліном підвищує КІ. Нафтові масла, ТКФ та інші фосфатні пластифікатори знижують вогнестійкість гум з ПХП [14, 17, 21].

При наповненні технічним вуглецем температура самозаймання гуми знижується від 440 до 290°C незалежно від змісту триоксиду сурми і хлорпарафіну в гумовій суміші, однак при додаванні 10 мас.ч. бората цинку і гідроксиду алюмінію (30) вона підвищується до 430-480°C . Рекомендується додавати в гумові суміші з ПХП (мас, ч.) Гідроксид алюмінію (45), хлорпарафін (20) і триоксид сурми (6) [95, с. 903] або гідроксид алюмінію (30), каолін (20), борат цинку (10) і триоксид сурми (15) або триоксид сурми (15) і перхлорпентациклодекан (15) [15]. Оскільки при високому вмісті триоксиду сурми і хлорпарафіни можуть істотно погіршитися

механічні властивості гум, рекомендується зменшити їх кількість за рахунок додаткового введення деяких фосфатів.

Для гум з ЕПК і ЕПТ ефективні галогено-, фосфор-, сурьмамісні антипірени та їх суміші [33]. Гума з ЕПК стає негорючою при додаванні 15 мас.ч. триоксиду сурми і 30 мас.ч. хлорпарафіни, але міцність при розтягуванні дещо знижується. Самозатухаючі ПЕ і ПП отримані при додаванні фосфоровмісних сполук (15% фосфору), в поліолефінах ефективність 1% фосфору еквівалентна ефективності приблизно 6% бромю. Негорюча гума з БК отримана при додаванні по 30 мас.ч. триоксиду сурми і хлорпарафіну.

Вогнестійкість ЕХГК, що мають низьку швидкість горіння, можна поліпшити за допомогою антипіренів. Рекомендується додавати до ЕХГК-Г по 15 мас.ч. триоксиду сурми і хлорпарафіну, а в ЕХГК-С -10 мас.ч. триоксиду сурми і 15 мас.ч. перхлорієнтациклодекану, так як хлорпарафіни несумісні з сополімером. При цьому міцність при розтягуванні знижується, а відносно подовження зростає [7].

Гуми на основі ХПЕ, що містить 36-42% хлору, є самозатухаючим, застосовувати карбонатні наповнювачі не рекомендується [21].

Вогнестійкість самозатухаючих гум з ХСПЕ, що мають низьку швидкість горіння, можна поліпшити добавками галоген- і сурьмамісних сполук. При дуже високих вимогах по негорючості рекомендується додавати 20 мас.ч. триоксиду сурми або гідроксиду алюмінію або по 15 мас.ч. триоксиду сурми і перхлорпентациклодекану, оскільки хлорпарафіни несумісні з ХСПЕ. У негорючих гумах з ХСПЕ сполуки свинцю краще оксиду магнію, а в якості пом'якшувачів рекомендуються ТКФ або хлоровані вуглеводні [32]. Каолін забезпечує меншу горючість гум в порівнянні з крейдою. Додавання достатньої кількості каоліну або гідроксиду алюмінію підвищує КІ від 27 до 32 і 39% [31].

Нітрозокаучуки - єдині еластомери, які не горять у 100%-му кисні при тиску до 8,3 МПа. Гуми з інших ФК горять у відкритому полум'ї, але припиняють горіння негайно після його видалення [21]. Вогнестійкість гум з ФК істотно залежить від складу гумової суміші. Так, КІ гуми, що містить оксиди свинцю, при додаванні силікату кальцію, оксиду цинку, діоксиду титану, сульфату барію і технічного

вуглецю N990 (MT) змінюється від 90 до 42, 65, 83, 87 і 100%. Оксиди металів, взаємодіючи з фтористим воднем, істотно зменшують КІ, але не нижче значень, які спостерігаються для хлорвмісних каучуків [32]. Введення оксиду магнію і карбонату кальцію знижує КІ гуми на основі сополімеру ГФП і ТФЕ від 100 до 55 і 42% [30]. Значення КІ фосфазенового каучуку становить 55-60% [12].

Кремнійорганічні гуми є самозатухаючим, але при особливо жорстких вимогах до вогнестійкості потребують захисту антипіренами. Такий захист забезпечується галогенованими органічними сполуками, оксидами металів, ароматичними бромідами, силкатами алюмінію. Залежно від складу гумових сумішей значення КІ зазвичай становить 25-34%, а для спеціально розробленої гуми-39%. Горючість гум зростає при підвищенні відносної вологості. Заміна метильних груп на фенільні або вінільні групи, а також включення карборанових ланок в полімерний ланцюг підвищують вогнестійкість гум [33].

Хлоропреновий та Бутадієн-нітрильний каучуки - каучуки спеціального призначення. Хлоропреновий каучук застосовується в машино- і апаратобудуванні, для ізоляції кабелів і дротів, у виробництві різних масло- і бензостійких гумових деталей машин і апаратів, негорючий.

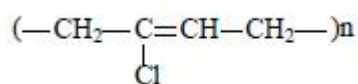


Рисунок 1.4.1 Структурна формула хлоропренового каучуку.

Бутадієн-нітрильний каучук є масло- та бензостійким. Тому з нього виготовляють гумові деталі та вироби, які призначені для роботи в маслі та бензині. Завдяки добрій теплостійкості бутадієннітрильні каучуки застосовуються для виготовлення гумових виробів, які використовуються при високих температурах (до 100°C та вище).

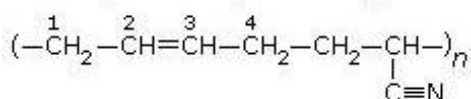


Рисунок 1.4.1 Структурна формула бутадієн-нітрильного каучуку.

Тому метою роботи є створення композиційного матеріалу на основі бутадієн-нітрильного та хлоропренового каучуків з підвищеною вогнестійкістю до горіння,

сферою застосування якого є суднобудування, а саме в якості ущільнювачів для освітлювальної та сигнальної апаратури.

Саме ці каучуки були обрані, так як у них досить високий опір до високих температур та горіння, висока масло- та бензостійкість, а також високі фізико-механічні показники і характеристики, а також порівняно-низька ціна.

Актуальність даної роботи полягає в тому, що самозатухаючі гумовотехнічні вироби дуже необхідні, але дані композити майже не виробляються та не розробляються в українському суднобудуванні.

До вогнестійких каучуків відносять фторовані полімерні матеріали (каучуки типу СКФ) на основі фторопрена, фторованих поліолефінів, поліефірів і ін. [31]. В автомобілебудуванні з фторвмісних каучуків виготовляють ущільнювачі, експлуатовані при температурах до 200°C в авіабудуванні знаходять застосування вогнестійкі фторсилоксанові і силіконові каучуки з високим вмістом феніленових груп. Їх використовують в якості герметиків в літаках і космічних апаратах. Ці матеріали не обуглюються при тривалому нагріванні до 900°C, втрати маси становлять не більше 5%. Однак силіконові каучуки втрачають вогнестійкість після нетривалого часу роботи в атмосферних умовах [32]. Щільність деяких силіконових каучуків дорівнює 1,2-10 -1,3-10 кг/м³, руйнівне напруження при розтягуванні - не менше 8,83 МПа, каучуки загасають при винесенні з полум'я, тривалість самостійного горіння не перевищує 5 с.

Вогнестійкі гуми з фтор-і кремнійвмісних каучуків, крім того, використовують у суднобудуванні для ущільнень освітлювальної та сигнальної апаратури, для виготовлення еластичних муфт, трубок.

Відомі також вогнестійкі каучукоподібні полімери, наприклад поліфосфонітрилхлорид і його аналоги, борсилоксанові каучуки.

За кордоном виробляють ряд гум і піногум з нітрильних, хлорованих, хлоропренових каучуків з добавками антипіренів. Такі гуми відносять до важкозаймистих, а в ряді випадків і до вогнестійких. Зазвичай вони являють собою композиції, що включають п'ятнадцять і більше інгредієнтів, серед яких є

арілфосфати, гідроокис алюмінію, крейду та інші добавки, що виконують функції антипіренів, їх стабілізаторів і негорючих наповнювачів.

Кисневий індекс деяких гум складає більше 40% [33], тобто за раніш прийнятою класифікацією їх можна віднести до вогнестійких (див. Гл. 1 і 3). Руйнуюча напруга при розтягуванні коливається в межах від 10 до 20 МПа, подовження становить залежно від сорту гуми від 200 до 650%. Подібні гуми, наприклад гуми на основі хлоропренового каучуку, застосовують в ущільнюючих прокладках для дверей, ілюмінаторів і кришок люків судів.

Тому, вирішено було обрати хлоропреновий та нітрильний каучук для нашого композиційного матеріалу (для досягнення важко займистості та вогнестійкості).

1.5 Складання рецептур самозатухаючих еластомерних композицій

Зниження горючості полімерних матеріалів досягається в основному шляхом їх хімічної модифікації, нанесенням вогнезахисних покриттів і введенням в матеріал наповнювачів, затверджувачів, стабілізаторів, антипіренів, барвників та інших добавок. Вибір складу композиції залежить від властивостей основного полімеру і здатності його суміщатися з добавками, від заданих фізико-механічних властивостей і якостей композиції (твердість, негорючість, морозостійкість і т.д.), а також від її здатності перероблятися. Найбільш поширеним і ефективним методом уповільнення горіння є застосування антипіренів.

Антипірени виступають як добавки, що ускладнюють займання полімерів. Можуть бути інертними (не реагують із полімером) і хімічно активними (вступають з полімерів у хімічну реакцію) Як антипірени найбільш часто використовуються етери фосфоровмісних кислот, похідні сурми, хлоровані алкани, борат цинку, сульфат амонію, тетраборат натрію, борна кислота, рідке скло, бромовані аліфатичні ефіри та синергічні суміші. Вводяться до полімеру в кількості від 3% (триоксид сурми) до декількох десятків відсотків (хлоровані алкани).

Використання хлор- та бромвмісних добавок для підвищення вогнестійкості добре відомо в технології еластомерів [1-4]. Треба додати, що галогеновмісні

сполуки, такі, як хлор парафін, або декабромдифенілоксид, додають на стадії змішування.

Крім того, галоген вводять в полімерний ланцюг, наприклад як у поліхлоропрену (ПХП), хлорованого поліетилену (ХПЕ) або хлорсульфованого поліетилену (ХСПЕ). Для збільшення вогнестійкості часто використовується триоксид сурми як синергетична добавка. Поєднання галогену з оксидом сурми діє як антипірен, який ефективно гасить ланцюгові розгалужені вільно радикальні реакції в газовій фазі. Однак його недоліком є виділення великої кількості диму при горінні.

В останні роки багато сил було витрачено на часткову або повну заміну триоксиду сурми. Причиною цьому послужило вимога зменшити задимлення і знизити вартість виробництва, а також токсичність оксидів сурми. Найчастіше для заміни використовують борат цинку [5-8].

Відносно недавно використання галогенвмісних полімерів в певних умовах експлуатації, таких як, наприклад, в проводах і кабелях в метро, визнано неприпустимим, оскільки HCl і HBr, що виділяються з полімерів при горінні, є досить коррозійноактивними і можуть зруйнувати дороге електронне устаткування. Таким чином, дуже жаданими є антипірени, що не містять галогени [9].

Слід підкреслити, що не існує ніяких абсолютно вогнестійких еластомерних композицій. Еластомери, оброблені антипіренами, можуть горіти, якщо знаходяться під впливом достатньої кількості тепла або кисню протягом досить довгого періоду часу.

Маломасштабні методи випробувань на вогнестійкість поділяють різні стадії поведінки вогню і включають:

- легкість займання;
- поширення полум'я;
- швидкість виділення тепла / спалаху;
- поширення диму;
- токсичність газу;
- післясвічення;

– корозійну активність.

Деякі з найбільш поширених маломасштабних методів оцінки займання перераховані в табл.1.2. В останні роки інсталяційний Кон калориметр (ASNME1354) для вивчення швидкості виділення тепла з полімеру стає потужним дослідницьким приладом. Швидкість вивільнення тепла є важливим параметром для характеристики вкладу полімеру в розростання полум'я.

Таблиця 1.2 - Загальні стандарти займистості та методи випробувань

Метод випробувань	Мета	Опис
Кисневий індекс (ASTMD 2863)	Основний вимір займистості	Вимірювання мінімального рівня (%) кисню, необхідного для підтримки горіння в контрольованій атмосфері азот-кисень
UL 94 (вертикальній)	Метод вимірювання займистості дрібних пристроїв і електронних приладів	Вертикально поставлений зразок піддається впливу двох наступних один за одним займань від полум'я газового пальника Бунзена розміром 3/4 дюйма. Класифікація матеріалу (V-0, VI, V-2) заснована на часі догорання, часу післясвітіння і якщо будь-яка палаюча крапля запалює бавовну.
ASTME 662 NBS тест димової камери	Тест національного інституту стандартів і технологій для визначення оптичної щільності диму	Оптична щільність диму, що виділяється вимірюється від вертикального зразка 7,6x7,6 см, запаленого від розпеченої печі, випускаючої 2,5 Вт / см ² теплового потоку

Внаслідок того що всі випробування на вогнестійкість проводяться в контрольованих умовах, вони дійсні тільки як експлуатаційні показники тестованих матеріалів в цих специфічних умовах. Отже, вони не можуть розглядатися як точні індикатори небезпеки тестованих матеріалів при всіх реальних умовах пожежі. Всі вогнестійкі склади, про які йшла мова, представляються як відправні точки керівних вказівок. Вони повинні бути протестовані і скориговані для досягнення кінцевих спеціальних вимог і стандартів з вогнестійкості.

Основні області застосування вогнестійких еластомерних композицій наведено в табл. 1.3.

Таблиця 1.3 - Типові вогнестійкі еластомерні композиції та області їх застосування

Застосування	Полімерна основа
Проводи та кабелі	ЕПДК, поліхлоропрен, хлорований поліетилен, етиленпропіленовий каучук, сополімер етиленвінілацетата, Хлорсульфований поліетилен, силіконові і уретанові еластомери
Конвеєрні стрічки	БСК, поліхлоропрен
Покриття підлоги	БСК
Покрівельні матеріали	ЕПДК, Хлорсульфований поліетилен
Герметизуюча піна	ЕПДК
Труби	БНК
Прогумовані тканини	Поліхлоропрен, поліуретан

Найвигідніший на ринку хлорований парафін відноситься до аліфатичних сполук із вмістом хлору від 40 до 70% і в'язкістю від 2 до 1500 пуаз при 25°C. Рідкий хлорований парафін також використовується для заміни або зменшення вмісту займистих технологічних масел. Він відноситься до дешевих антипіренів, який може частково виконувати роль пластифікатора [34]. На ринку є також твердий хлорований парафін (70% хлору). Він не тільки забезпечує вогнестійкість, але також може поліпшити міцність і опір роздиру гум з хлоропренових, бутадієн-стирольних і бутадієн-нітрильних каучуків. Зазвичай він використовується разом з оксидами сурми, боратом цинку і Аліфатичні речовини менш термостабільні, ніж ароматичні, але придатні для більшої частини процесів переробки еластомерів. Однак хлорований аліциклічний матеріал Dechlorane Plus1 стабільний аж до 290°C.

Сполуки на основі бромованого в якості антипіренів зазвичай більш ефективні, ніж хлор-вмісні сполуки. Декабромдіфенілоксид (рис.1.2), який містить 83 мас.% бромованого, є в більшості випадків найбільш використовуваним ароматичним галогенвмісним сполуком в еластомерах. Це білий порошок, який плавиться при 300°C. Так як він дуже термостабільний, то може використовуватися там, де потрібен опір до високих температур [35].

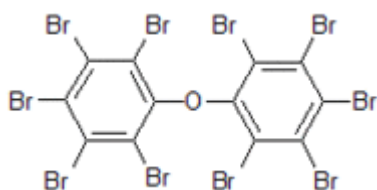


Рисунок 1.2 – Структура декабромдифеніл оксиду.

Якщо необхідна хороша УФ-стабільність, слід розглянути етилен бітетрабромфталімід (Saytex BT-931), що містить 67% бромів. Ця речовина також має меншу схильність до вицвітання, ніж декабромдифенілоксид.

Оксид сурми - звичайнісінька добавка, що проявляє ефект синергізму з галогенвмісними сполуками. Його функції переважно укладаються як газофазний антипірен. Недоліком використання оксиду сурми є його здатність утворювати дим при горінні полімеру. В останні роки токсичність оксиду сурми також є проблемою, особливо в Європі [36].

Борат цинку зазвичай відноситься до класу сполук з різним співвідношенням $ZnO: B_2O_3: H_2O$. Серед різних боратів цинку борат з молекулярною формулою $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ є найбільш широко використовуваною синергічною добавкою в еластомерах. Цей борат цинку є багатфункціональним антипіреном.

Він стабільний аж до $290^\circ C$ і може діяти як антипірен, як засіб, що пригнічує виділення диму і тління. На противагу до оксиду сурми борат цинку працює як антипірен переважно в конденсованій (твердій) фазі (тобто сприяє обвуглюванню і його стабілізації). Залежно від джерела галогену і стандартів з вогнестійкості борат цинку може або частково, або повністю замінити оксид сурми. У деяких системах при перевірці на вогнестійкість борат цинку проявляє синергічний ефект оксиду сурми.

Органофосфатні складні ефіри, такі як триарилфосфати забезпечують не тільки уповільнення горіння, але також надають пластифікуючу дію на композиції. Вони використовуються як заміна легкозаймистим складним ефіром фталевої кислоти і парафіновим маслом для поліпшення опору займання у співвідношенні часткової заміни один до одного. Фосфатні ефіри можуть діяти як антипірени як в газовій, так і в твердій фазах [10]. Неорганічні амонійні поліфосфати також використовуються в еластомерах, що не містять галоген.

Вирішено було застосувати декабромдифенілоксид, так як у цього антипірену порівнянно низька ціна, а також він володіє опором до високих температур.

Правильний вибір допоміжних речовин - наповнювачів, пластифікаторів, антипіренів, стабілізаторів, мастил, антистатиків, барвників та інших - значною мірою визначає якість полімерних матеріалів, а також їх властивості та області застосування. Добавки повинні бути ефективні з точки зору виконуваної ними функції, і їх застосування повинно бути економічно вигідним, та технічно - доцільним. У цьому полягають основні вимоги, що пред'являються до будь-яких добавок. Вибір їх визначається всім комплексом впливів на даний матеріал. Вони не повинні випаровуватися з полімерної композиції в процесі переробки і мігрувати на поверхню виробу в процесі експлуатації. Рівень їх токсичності не повинен представляти небезпеки для персоналу, пов'язаного з виробництвом і переробкою полімерних композицій [37].

Ефективність і механізм дії добавок визначаються головним чином способом введення їх в композицію і природою як самої добавки, так і компонентів композиційної системи.

Розглянемо основні вогнезахисні наповнювачі. Тригідрат алюмінію діє як антипірен, так і як присадка, пригнічуюча димовиділення за рахунок вивільнення 34,6% ваг. води, починаючи з температури 210-220°C. Він зазвичай не використовується в полімерах з температурою переробки, що перевищує 180°C. У галогенвмісних еластомерах він використовується в поєднанні з оксидом сурми і/або боратом цинку. В еластомерах, що не містять галоген, введення тригідрату алюмінію повинне перебувати в межах 80-250 мас.ч. для прояву ефективності [38].

Цей матеріал, подібно тригідрату алюмінію, може функціонувати як вогнестійка добавка і як присадка, пригнічуюча виділення диму. Він може вивільнити 31,0% ваг. води, починаючи з температури близько 310°C. Він, як правило, більш дорогий, ніж тригідрат алюмінію, проте він більш ефективний у ваговому співвідношенні при випробуванні на вогнестійкість. У системах, що не містять галогену, потрібно для більшої ефективності введення гідроксиду магнію в кількості від 100 до 250 мас.ч.

Ця речовина є дешевим наповнювачем, який має невеликий вогнестійкий ефект при великому вмісті. Однак він також може зменшити ефективність галогенованих антипіренів за рахунок поглинання галогеноводню. Таким чином, використання карбонату кальцію може спричинити за собою регулювання введення інших вогнезахисних складів в композиції. Залежно від стандартів по вогнестійкості використання карбонату кальцію слід уникати в галогенвмісних еластомерах.

Ці наповнювачі зазвичай вводять в еластомери для зниження собівартості і/або посилення. Вони, як правило, мають низький рівень вогнезахисту, заміщаючи горючі еластомери.

Технічний вуглець (ТУ), як правило, вводиться в еластомери для посилення ТУ з високою питомою поверхнею, однак, сприяє продовженню тління. Це можна подолати додаванням бората цинку або фосфату.

Як відомо з літератури [28, 39] щоб покращити такі властивості як вогнестійкість, спінювання при нагріванні та пасивний захист поверхонь можна методом додавання до композиції антипіренів та добавок.

Як антипірен було обрано декабромдифенілоксид, так як у цього антипірену порівнянно низька ціна, а також він володіє опором до високих температур.

А також вирішено застосувати інтеркальований графіт для того щоб спрямувати властивості композиції на пасивний захист поверхонь і конструкцій від вогню.

Цинкові білила в даній композиції є активатором вулканізації, і теплопровідним наповнювачем. Його введення до складу суміші забезпечує якісну просторову сітку при вулканізації виробів і збільшує її теплостійкість. В якості активатора було обрано магnezію палену. В якості вулканізуючої речовини використовують сірку технічну. Вона традиційно використовується в якості вулканізуючого агента для ненасичених каучуків і приваблює своєю дешевизною, відносною доступністю, відпрацьованими технологіями використання при отриманні різноманітних гумових сумішей.

Використання тіурама Д як додаткової вулканізуючої речовини, сприяє поліпшенню фізико-механічних характеристик одержуваної полімерної композиції,

таких як умовна міцність при розриві, відносне подовження при розриві, відносна деформація стиснення і довговічність.

Пластифікатори - органічні сполуки, що надають пластичність полімерам і розширюють інтервал їх високоеластичного стану. Введення пластифікатора підвищує морозостійкість полімеру, полегшує умови його переробки. Введення в полімер пластифікатора зміщує температури текучості (T_f) і склування (T_g) в область більш низьких температур, а також зменшує модуль пружності полімеру, тобто робить його більш м'яким (тому пластифікатори іноді називають помяк'шувачами). Оскільки полімери здебільшого переробляються в в'язкотекучому стані, пластифікація широко використовується при переробці полімерів з метою зниження температури суміші [40].

Для того щоб мати більшу ефективність, пластифікатор повинен містити два типи структурних елементів - полярні й неполярні. Полярна частина повинна бути здатна оборотно взаємодіяти з полімером, неполярна частина регулює ці взаємодії, не дозволяючи руйнувати кристалічні області ПВХ, забезпечує екрануючий ефект і додає вільний об'єм. Полярні елементи- карбоксильні групи і ароматичні ядра, неполярними елементами є аліфатичні побічні ланцюги складного ефіру. Баланс між полярними і неполярними частинами молекул пластифікатора дуже важливий. Якщо пластифікатор занадто полярний, він здатний зруйнувати кристалічні області полімеру, якщо занадто неполярний - виникають проблеми, пов'язані із сумісністю полімер - пластифікатор. Пластифікатори повинні володіти малою пружністю парів, хімічною стійкістю, не розчинністю в воді, термо- і світлостійкістю, не повинні бути токсичними і т. д. Універсального пластифікатора, який володів би всім комплексом цих властивостей, немає.

Залежно від галузі застосування полімеру і пропонованих вимог у композиції вводять або один, або суміш пластифікаторів [41].

Первинні пластифікатори - пластифікатори, що володіють хорошою сумісністю з полімером (пластифікатори, що желатинізуються).

Вторинні пластифікатори - пластифікатори, що володіють обмеженою сумісністю з полімером (пластифікатори, що нежелатинізуються).

Пластифікатори поділяються на такі групи:

- складні ефіри (фталати, фосфати та ін);
- вуглеводні та їх похідні;
- рослинні масла і продукти їх модифікації.

Найбільше промислове застосування як пластифікатори полімерів знайшли складні ефіри [42]. Обсяг комплексного виробництва таких пластифікаторів становить 85% від загального обсягу виробництва всіх пластифікаторів. Найбільш великим споживачем ефірних пластифікаторів є виробництво гнучкого полівінілхлориду (ПВХ) - 80-85%, далі: полівінілацетату - 4,5%, целюлози - 4% і синтетичного каучуку - 2%.

З складних ефірів найбільший практичний інтерес представляють ефіри фталевої (фталати), фосфорної (фосфати), себацінової (себацінати) і адипінової кислот (адипінат). Основні представники фталатних пластифікаторів: диметилфталат (ДМФ) - застосовується для пластифікації полівінілацетату, гуми, пластмас, ацетілцелюлозних лаків. Володіє досить високою летючістю, діетилфталат (ДЕФ) - застосовують в якості пластифікатора для нітроцелюлозних і етілцелюлозних лаків і пластмас, дибутилфталат (ДБФ) - застосовується для пластифікації ПВХ і його сополімерів, нітроцелюлози, ацетобутіраля, полістиролу, поліметилметакрилату, полівінілацетату, синтетичного каучуку [61]. Недоліком є відносно висока летючість, діоктилфталат (ДОФ) - застосовується для пластифікації ПВХ і його сополімерів, полістиролу, полівінілбутіраля, змішаних і простих ефірів целюлози. Володіє малою летючістю.

Фталати знайшли широке застосування завдяки гарній стабільності, здатності надавати полімерам гарну морозостійкість і високі діелектричні показники [44], фізико-хімічні властивості яких вказані у табл. 1.4.

Таблиця 1.4 - Фізико-хімічні показники пластифікаторів

Показник	Норма для пластифікатору						
	ДМФ	ДБФ	ДОФ	ДАФ-789	ДОА	ДБС	ДОС
Температура кипіння, °С, при тиску $11 \cdot 10^5$ Па	282	340	386	-	-	345-349	-
Температура застигання, °С	0	-40	-50	-40	-70	-12	-60
Динамічна густина $\text{Па} \cdot \text{с} \cdot 10^3$ при 25 °С	11,4	19-20	80-85	32-38	12-16	7-11	19-23
Масова частка летючих речовин при 100 °С не більше, %	6	6,3	6	6	6	6,1	6

Вторинні пластифікатори не використовуються самостійно, але можуть частково замінювати первинні. Ціна вторинних пластифікаторів, природно нижче, тому багато виробників намагаються їх використовувати.

Класичними прикладами вторинних пластифікаторів є хлорпарафіни, а також ЕДОС і його аналоги. Здешевлюючи (порівняно з ДОФ) продукцію, ці пластифікатори погіршують ряд властивостей пластикатів [60]. Хлорпарафіни збільшують щільність пластикату і знижують його термостабільність. Пластифікатор ЕДОС - це малолетучих легкорухлива масляниста рідина зі слабким специфічним запахом, являє собою суміш похідних 1,3 - діоксанові спиртів і їх висококиплячих ефірів і має наступний хімічний склад, в мас%:

4 -метил- 4 - оксіетил - 1,3- діоксан -1-3;

1 - (4 -метил- 1,3- діоксан - 4 -іл) -8,8 - диметил- 3,5,7 - тріоксанонан - 10 -15;

1 - (4 -метил- 1,3- діоксан - 4 -іл) -6 - (4,4 - диметил- 1,3- діоксан - 5 -іл) -

2,4 - діоксаген -6-16;

1,7 - біс-(4 -метил- 1,3- діоксан - 4 -іл) -3,5 - діоксагептан -40-60;

1,9 - біс-(4 -метил- 1,3- діоксан - 4 -іл) -3,5 - тріоксанонан -2-10.

ЕДОС є сумішшю побічних продуктів виробництва ізопрену, складу його нестабільний, а летючість помітно вище, ніж у ДОФ. Крім ЕДОС в даний час на ринку є цілий ряд його аналогів, характеристики яких навіть дещо гірше. При введенні цих пластифікаторів в композицію (особливо у великих кількостях) можуть виникати проблеми з переробкою пластиків, пористістю, стабільністю кольору і випотіванням на поверхню [57].

На першому місці за споживанням пластифікаторів знаходяться ефіри фталевої кислоти, на частку яких припадає 95% загального споживання ефірних пластифікаторів, з них: 8% - фталати бутилових спиртів (ДБФ, дізобутілфталат); 55% - фталати октіловий спиртів (ДОФ, дізооктілфталат); 32% - фталати спиртів С9 - С10 (дізононілфталат, дізодецілфталат); 5% - інші ефіри фталевої кислоти [47].

В якості пластифікатору та уповільнювача підвулканізації вирішено було обрати альтакс

У гумових сумішах стеарин є технологічною добавкою поліфункціонального дії. Він активує вулканізацію, а також сприяє кращому диспергуванню порошкоподібних інгредієнтів, що обумовлено дифільним характером їх молекул і поверхнево-активними властивостями.

Технічний вуглець П-803 традиційно виступає в ролі наповнювача, що збільшує міцнісні характеристики суміші.

Інтеркальований графіт (рис.1.3) (терморозширений графіт) є сучасним матеріалом для вирішення завдань ущільнення сполук в багатьох областях промисловості. ТРГ як і графіт, має стійкість при високих температурах, високу хімічну стійкість, низький коефіцієнт тертя. Унікальна якість терморозширеного графіту полягає в пластичності, що робить його чудовим матеріалом для виробництва високоякісних сальникових набивок і ущільнювачів і дозволяє виробляти вироби з нього без введення будь-якого сполучного типу смол і неорганічних наповнювачів. Вироби з ТРГ зберігають високі експлуатаційні якості протягом усього терміну служби. Пластичність розширеного графіту залишається постійною при підвищених температурах, в умовах знакозмінних температур [64]. Саме тому його було вирішено застосувати в нашій композиції.

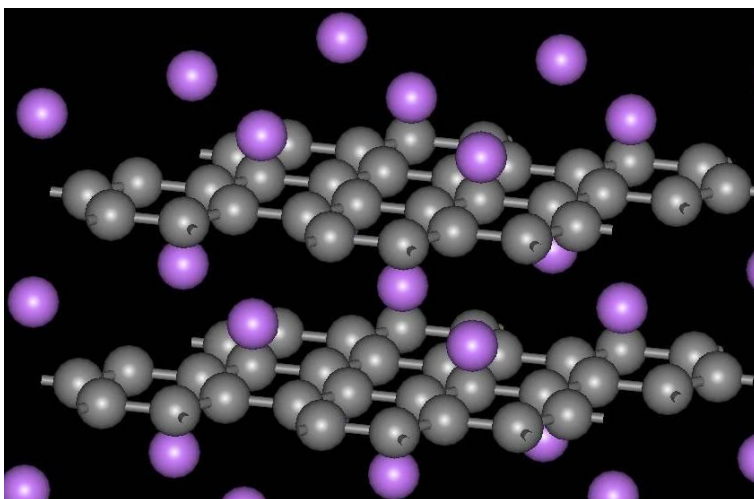


Рисунок 1.3 – Структура інтеркальованого графіту.

Використання комбінації декабромдіфенілоксиду і інтеркальованого графіту дали дуже добрі результати само затухання [65]. Здатність інтеркальованого графіту спінюватись при швидкому нагріванні дозволяє використовувати його в вогнезахисних композитах, спрямованих на пасивний захист поверхонь і конструкцій від вогню.

Аналізуючи, підібрали інші компоненти композиції.

Цинкові білила в даній композиції є активатором вулканізації, і теплопровідним наповнювачем. Його введення до складу суміші забезпечує якісну просторову сітку при вулканізації виробів і збільшує її теплостійкість.

В якості вулканізуючої речовини використовують сірку технічну. Вона традиційно використовується в якості вулканізуючого агенту для ненасичених каучуків і приваблює своєю дешевизною, відносною доступністю, відпрацьованими технологіями використання при отриманні різноманітних гумових сумішей.

Використання тіурама Д як додаткової вулканізуючої речовини, сприяє поліпшенню фізико-механічних характеристик одержуваної полімерної композиції, таких як умовна міцність при розриві, відносна подовження при розриві, відносна деформація стиснення і довговічність.

У гумових сумішах стеарин є технологічною добавкою поліфункціональної дії. Він активує вулканізацію, а також сприяє кращому диспергуванню порошкоподібних інгредієнтів, що обумовлено дифільним характером їх молекул і поверхнево-активними властивостями.

Для пластифікації та уповільнення підвulkanізації було вирішено застосувати альтакс.

ДБФ завдяки низькій в'язкості і відмінній розчинювальній здібності є хорошим пластифікатором. За рахунок його широких експлуатаційних характеристик, готові вироби надовго зберігають свою форму і пластичність і відрізняються стійкістю по відношенню до більшості зовнішніх впливів.

Технічний вуглець П-803 традиційно виступає в ролі наповнювача, що збільшує міцнісні характеристики суміші.

Таким чином рецептури гумових сумішей для дослідження зведено у табл. 1.5.

Таблиця 1.5 – Рецептури гумової композиції для дослідження.

Найменування матеріалу	Кількість матеріалу, мас. ч.						
	100						
Хлоропреновий каучук	100						
Бутадиєн-нітрильний каучук	40	50	60	70	80	90	100
Сірка	1,0	1,4	1,8	2,0	2,4	2,6	2,9
Альтакс	1,1	1,1	1,2	1,3	1,3	1,4	1,5
Тіурам Д	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
Білила цинкові	10						
Магnezія палена	5						
Неозон Д	2,9						
Діафен ФП	2,1						
Стеарин	2,1						
ТВ П-803	156						
ДБФ	42						
Декабромдифенілоксид	1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 15; 18						
Інтеркальований графіт	1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 15; 18						

У відповідності до поставленої задачі метою є створення композиції у вигляді ущільнювачів для освітлювальної та сигнальної апаратури на основі

хлоропренового та бутадієн-нітрильного канчуків, вимоги до якої перераховано у табл. 1.6.

Таблиця 1.6 – Основні фізико-механічні показники самозатухаючої композиції яким має відповідати готовий матеріал.

Найменування показників, що перевіряються	Норма згідно ТУ 0051166-98
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	не < 8,8
Відносне подовження при розриві,%	не < 250
Твердість, одиниці Шор А	55-67
Відносна залишкова деформація при стисненні на 20%, 70°C x 24 год.,%	не > 35
Відносна залишкова деформація при стисненні на 30%, в маслі 100°C x 72 год.,%	не > 60
Зміна маси (масло АМГ-10) 70°C x 24 год.,%	не > 15
Морозостійкість	не < 0,2
Час самозатухання, секунди	не > 30

ВИСНОВОК

Тож, на підставі проведеного літературного пошуку та згідно мети роботи було вирішено обрати систему на основі суміші хлоропренового та бутадієн-нітрильного каучуків, тому що саме у цих каучуків досить високий опір до високих температур та горіння, висока масло- та бензостійкість, а також високі фізико - механічні показники і характеристики, більше того - порівняно-низька ціна.

Також як антипірен було обрано декабромдифенілоксид, так як у цього антипірену порівняно низька ціна, а також він володіє опором до високих температур.

А також вирішено застосувати інтеркальований графіт для того щоб спрямувати властивості композиції на пасивний захист поверхонь і конструкцій від вогню.

2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Методи дослідження фізико-механічних показників композиційного матеріалу

Механічні властивості та фізичні властивості залежать від багатьох факторів: від складу матеріалу, виду обробки (пластичної деформації, пластоеластичності, термічного старіння). Тому в процесі виготовлення тих чи інших деталей необхідно контролювати властивості, особливо механічні. Як зазначено раніше, звичайні методи випробування механічних властивостей не можуть бути використані на проміжних стадіях виготовлення деталей внаслідок тривалості і дорожнечі виготовлення зразків, тривалості самого процесу випробування. У цьому випадку користуються методами визначення твердості [55].

Так само, з метою визначення його механічних властивостей, проводять вимірювання деформації в процесі випробування матеріалу [28].

При виготовленні сумішей з каучуків, що містять хлор, пластифікатори застосовують рідко, оскільки вони погіршують теплостійкість і хімічну стійкість гум. Але поліпшення технологічних властивостей сумішей і деякого підвищення морозостійкості гум з каучуків, що містять хлор іноді в рецептуру вводять пластифікатори в невеликій кількості. Тому маємо перевірити чи не вплинуло негативно додавання пластифікатору ДБФ на нашу суміш [64].

В суднобудуванні композиційні матеріали стикаються з різними матеріалами та речовинами, мають місце агресивні середовища. Тож наш матеріал має бути масло-, бензостійким, бути готовим витримувати постійний потік морської води, прісної води, машинного масла. Тож, посилаючись на сферу застосування нашого композиційного матеріалу, маємо зробити перевірку на деформацію в агресивних середовищах.

2.1.1 Дослідження на морозостійкість

Морозостійкість гум визначають шляхом вимірювання температури крихкості (T_{hr}), жорсткості при різних видах деформації, здатності до відновлення після

деформації, і кристалізації. Оскільки значення T_{hr} залежить від розміру зразка, величини і швидкості деформації, стандартний метод визначення цього показника не завжди характеризує морозостійкість гум в заданих умовах експлуатації.

Визначення жорсткості при зниженій температурі дозволяє оцінювати властивості гум в широкому інтервалі температур вище T_c . Згідно з методом Гемана, вживаному за кордоном, зазвичай визначають значення температур T_i , при яких модуль гуми зростає в i разів у порівнянні з модулем, вимірним при кімнатній температурі.

Морозостійкість при розтягуванні характеризують коефіцієнтом морозостійкості, що є відношенням подовження зразка під дією навантаження при зниженій температурі до подовження при 23°C . Можна визначати також температуру, при якій значення модуля при розтягуванні зростає в 2, 5, 10 і 100 разів у порівнянні з модулем при 23°C . Іншою характеристикою морозостійкості, використовуваної в деяких країнах, є температура відновлення TR , при якій в процесі нагрівання з постійною швидкістю розтягнутого замороженого та звільненого від навантаження зразка відновлення становить 10, 30, 50 і 70%, тобто $TR-10$ і т.д.

Морозостійкість ущільнюючих гум характеризують значеннями коефіцієнта морозостійкості по еластичному відновленню після стиску, а за кордоном - значеннями залишкової деформації після стиснення (ОДС) при зниженій температурі. Можна використовувати також значення температури $T(x, 50\%)$ і $T(t, 80\%)$, після витримки при якій протягом часу t значення ОДС досягає 50 і 80% відповідно.

При охолодженні значення ОДС гум з каучуків, що не кристалізуються монотонно зростає, досягаючи 100% при T_c . Значення ОДС і контактної напруги при зниженій температурі практично не залежать від ступеня стиснення в інтервалі від 25 до 70%, але дещо зростають при стисненні менше 25%.

Оцінка морозостійкості гум за результатами вимірювання будь-якого показника при одній температурі може виявитися помилковою. Дійсно, значення T_{hr} істотно залежить від міцносних властивостей гум при цій температурі, а значення T_c

недостатньо характеризує високоеластичні властивості в найбільш важливій галузі температур вище T_c . Наприклад, для трьох гум на основі НК, БНК (28% АН) і ПХП отримані наступні показники морозостійкості: $T_{hr} = -57, -40$ і -43°C ; $T_c = -50, -22$ і -33°C ; $TR - 50 = -41, -26$ і -23°C відповідно.

Вважають, що значення T_{100} і T_c тотожні, а морозостійкість, що визначається за методом Гемана і стандартними вітчизняними методами, різниться на $5-10^\circ\text{C}$. Зазвичай $TR-70$ корелює зі значенням ОДС, $TR-50$ -з жорсткістю при крученні (по Геманов), $TR-10$ -зі значенням T_{hr} . Різниця між $TR-10$ і $TR-70$ зростає при збільшенні здатності гум до кристалізації.

Наявність численних методів практичної оцінки морозостійкості гум обумовлено тим, що відсутній однозначний взаємозв'язок між T_c гуми і збереженням працездатності гумового виробу при низькій температурі. Взагалі кажучи, важко охарактеризувати морозостійкість конкретної гуми апіорі, без урахування конструкції і умов роботи виробу. Наприклад, якщо гумовий виріб схильне до деформації вигину, вимірювання морозостійкості при розтягуванні може призвести до помилкових висновків. Іноді морозостійкість гуми при розтягуванні може бути на $10-15^\circ\text{C}$ менше, ніж при вигині.

Морозостійкість гум залежить від типу каучуку і для більшості умов експлуатації може бути значно підвищена за допомогою пластифікаторів. Деяке підвищення морозостійкості можна забезпечити підбором вулканізуючої системи.

Наявність у головній ланцюга каучуку подвійних (ПБ, НК, БСК, БК) і простих ефірних (ПОК, ЕХГК-С) зв'язків забезпечує високу морозостійкість гум. Гуми з каучуку, головні ланцюги яких не містять подвійних зв'язків, а в бічних ланцюгах є полярні групи (ХСПЕ, АК, ФК) найменш морозостійкі. Проміжну морозостійкість мають гуми на основі каучуків, що містять подвійні зв'язки в головній ланцюга і полярні бічні групи (БНК, ПХП).

Тому, найоптимальнішим варіантом визначення морозостійкості є за ГОСТ 13808.

Дослідження проводять при температурі -50°C .

Використовують зразки у формі циліндра висотою $(10,0 \pm 0,2)$ мм.

Зразки вулканізують в прес-формі з діаметром гнізд $(10,0 \pm 0,2)$ мм. Час витримки зразків між вулканізацією та випробуванням - по ГОСТ 269-66.

Зразки очищають від задирок і кондиціонують при $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ не менше 3 год. Кріостат охолоджують до температури випробування за допомогою спирту і охолоджуючого агента. Рівень спирту повинен бути не менше ніж на 25 мм вище зразка. Зразок поміщають між опорою і стискаючими майданчиками охолодженого приладу і вимірюють його первісну висоту h_0 .

Випробування проводять при деформації стиску зразка $20 \pm 2\%$, що відповідає висоті стисненого зразка h_1 . Стискають зразок до висоти h_1 , потім частина приладу зі стисненим зразком занурюють в кріостат, підготовлений до роботи, і після досягнення в ньому заданої температури випробування витримують при цій температурі $5,0 \pm 0,5$ хв.

Коефіцієнт морозостійкості по еластичному відновленню після стиску ($K_{\text{в}}$) обчислюють за формулою:

$$K_{\text{в}} = \frac{(h_2 - h_1)}{(h_0 - h_1)} \quad (2.1)$$

де h_0 - висота зразка до стиснення, мм;

h_1 - висота стиснутого зразка, мм;

h_2 - висота зразка після відновлення, мм.

За результат випробування приймають середнє арифметичне показників усіх випробуваних зразків, округлене до другого десяткового знака [22].

2.1.2 Визначення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення 20%

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

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

$$C = \frac{h_0 - h}{h_0 - h_6} \cdot 100, \quad (2.2)$$

де h_0 - висота зразка до випробувань, мм;

h - висота зразка після «відпочинку», мм;

h_6 - висота обмежувача, мм.

Зразки перед випробуванням витримують не менше 3 год при $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Вимірюють товщиноміром висоту центральній частині зразка з точністю до 0,01 мм при температурі $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$. Зразки не повинні відрізнятись між собою по висоті більш ніж на 0,2 мм.

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

За результат випробувань приймають середнє арифметичне значення відносної залишкової деформації всіх випробуваних зразків, що обчислюється з точністю до 0,1. Допустиме граничне відхилення від середнього значення $\pm 5\%$.

Якщо абсолютне значення відхилення від середнього перевищує вказані межі, випробування повторюють на подвійній кількості зразків [23].

2.1.3 Визначення твердості

Твердість по Шору - метод вимірювання твердості матеріалів. Використовується для виміру твердості таких матеріалів як: пластмаса, еластомери, каучуки та продуктів їх вулканізації.

Метод вимірює глибину вдавнення і шкала були запропоновані Альбертом Ф. Шором в 1920-х роках. Він же розробив вимірювальний прилад - званий дюрOMETром. Твердість по Шору позначається у вигляді числового значення шкали, до якого приписується буква, яка вказує тип шкали з явним зазначенням назви методу вимірювання твердості або приладу.

Метод дозволяє вимірювати глибину початкового вдавнення, глибину вдавнення після заданих періодів часу або і те й інше разом.

Метод є емпіричним випробуванням. Не існує простої залежності між твердістю, яка визначається за допомогою даного методу, і яким-небудь фундаментальною властивістю випробуваного матеріалу.

Метод відрізняється порівняно великим розкидом значень результатів вимірів, але зручний своєю простотою (у тому числі конструкцією вимірювального приладу) і оперативністю проведення вимірювань, дозволяючи проводити їх, у тому числі на готових виробах, великогабаритних деталях і криволінійних поверхнях досить великих радіусів. Через що набув широкого поширення у виробничій практиці.

Визначення твердості по Шор А визначають за ГОСТ 263-98.

Перед випробуванням зразки кондиціонують при температурі $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ не менше 1 год, при цьому вони повинні бути захищені від дії прямих сонячних променів.

Випробуваний зразок поміщають на гладку горизонтальну поверхню. Твердомер встановлюють на зразок без поштовхів і ударів в перпендикулярному положенні так, щоб опорна поверхню майданчика стикалася із зразком.

Відлік значення твердості проводять за шкалою приладу після закінчення 3с з моменту притиснення приладу до зразка.

Для зразків, у яких спостерігається подальше виразне занурення ідентора, показник відраховують після закінчення (15 ± 1) с, що обумовлюють в нормативно-технічній документації на гуми, гумові вироби та методи їх випробувань.

Твердість вимірюють не менше, ніж у трьох точках у різних місцях кожного зразка. За результат випробування приймають середнє арифметичне всіх вимірювань, округлене до цілого числа. Допустиме відхилення кожного вимірювання від середнього арифметичного значення не повинно перевищувати ± 3 одиниці. Непорівнянними є результати, отримані при випробуванні:

- зразків, виготовлених різними способами;
- зразків різної товщини;
- зразків, що складаються з різного числа шарів;
- зразків і виробів при відліку показника через 3 і 15 с [24].

2.1.4 Визначення пластоеластичних властивостей

У міжнародній практиці визначення в'язкості і пластоеластичних властивостей проводять у відповідності з наступними стандартами:

МС ISO 289 / 1.2, 2.2. Каучук і гумова суміш. Визначення в'язкості за Муні і здатності до передчасної вулканізації. МС ISO 7323. Каучук і невулканізовані гумові суміші. Визначення показників пластичності на пластометрі з паралельними плитами.

МС ISO 2007. Каучук і гумова суміш. Визначення пластичності на експрес - Пластометрі.

МС ISO 2930. Каучук натуральний. Визначення індексу збереження пластичності.

У нашій країні при виробничому контролі гумових сумішей найбільш широко застосовують:

ГОСТ 415-75. Каучуки і гумові суміші. Метод визначення пластоеластичних властивостей на Пластометрі ПСМ-2.

ГОСТ 10201-75. Каучуки і гумові суміші. Метод визначення жорсткості і еластичного відновлення по Дефо. ГОСТ 10722-76. Каучуки і гумові суміші. Метод визначення в'язкості і здатності до передчасної вулканізації. ГОСТ 412-76. Суміші гумові. Метод визначення кільцевого модуля. Цей стандарт, розроблений ще на початку ХІХ століття, є у нас найбільш поширеним методом експрес- контролю якості виробничих гумових сумішей.

Серед реометричних методів один з найпоширеніших - випробування на Пластометрі ПСМ-2 по ГОСТ 415-75. Цей метод і МС ISO 7323 мають суттєві відмінності, що стосуються умов випробування (способу відбору зразків та їх розмірів, тривалості попереднього прогріву і "відпочинку" зразка після зняття навантаження, температури і т.д.), способу розрахунку результатів та ін.[5]

Пластоеластичні властивості визначають за ГОСТ 415.

Зразки для випробування не повинні мати пор видимих неозброєним оком. Для запобігання злипанню зразків допускається опудрювати їх тальком. Зразок прогривають у термостаті 3 хв. Після прогріву зразок заводять в центр нижньої плити приладу і виробляють стиснення зразка між плитами під дією навантаження. Час встановлення зразка не більше 15 с.

Після закінчення 3 хв впливу навантаження на зразок вимірюють по індикатору висоту зразка h_1 , що знаходиться під навантаженням. У разі застосування прокладок за висоту h_1 , приймають висоту зразка під навантаженням за вирахуванням товщини прокладок.

Звільняють зразок від дії навантаження, витягують його з приладу. Потім зразок поміщають на рівну поверхню і дають йому «відпочивати» при температурі (20 ± 2) або (23 ± 2) , або (27 ± 2) °С протягом 3 хв. Час «відпочинку» може бути іншим, якщо воно встановлено в нормативно-технічній документації. Час виймання зразка з приладу - не більше 15 с.

Якщо при знятті прокладок спотворюється форма зразка, необхідно застосовувати гладкі металеві хромовані прокладки.

Після «відпочинку» вимірюють висоту зразка h_2 товщиноміром.

Пластичність P , м'якість S , «відновлюваність» R , еластичне відновлення R' і відносне еластичне відновлення R'' обчислюють за формулами:

Пластичність (P):

$$P = S \cdot R = \frac{h_0 - h_2}{h_0 + h_1}. \quad (2.3)$$

М'якість (S):

$$S = \frac{h_0 - h_1}{h_0 + h_1}. \quad (2.4)$$

Відновлюваність R :

$$R = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1}. \quad (2.5)$$

Еластичне відновлення R' в міліметрах:

$$R' = h_2 - h_1. \quad (2.6)$$

Відносне еластичне відновлення R'' :

$$R'' = \frac{h_2 - h_1}{h_0 - h_1}. \quad (2.7)$$

де h_0 - початкова висота зразка, мм;

h_1 - висота зразка під навантаженням, мм;

h_2 - висота зразка після зняття навантаження і відпочинку, мм.

М'якість M , використовувана для характеристики регенератора, виражається в міліметрах і відповідає висоті зразка під навантаженням A ,

За результат випробування приймають:

середнє арифметичне із значення пластичності P двох зразків, якщо розбіжність між ними не буде перевищувати 0,03;

середнє арифметичне із значення м'якості S двох зразків, якщо розбіжність між ними не буде перевищувати 0,04;

середнє арифметичне із значення «відновлюваності» R двох зразків, якщо розбіжність між ними не буде перевищувати 0,06;

середнє арифметичне із значення еластичного відновлення R двох зразків, якщо розбіжність між ними не буде перевищувати 0,5 мм;

середнє арифметичне із значення відносного еластичного відновлення двох зразків, якщо розбіжність між ними не буде перевищувати 0,06;

середнє арифметичне значень м'якості M двох зразків. Норма по розбіжності показників повинна бути вказана в нормативно-технічній документації.

Якщо розбіжність між значеннями показників (P , S , R , K або) перевищує розбіжності, проводять випробування ще двох зразків і необхідний показник визначають за результатами випробувань двох зразків з чотирьох, виключаючи з розрахунку максимальне і мінімальне його значення [25].

2.1.5 Дослідження на термічне старіння

Мінімальний опір термічного старіння мають гуми, вулканізовані сіркою. Застосування ефективних систем вулканізації дозволяє значно сповільнити зниження e_p і f_p після старіння, особливо в гумі, що містять мінеральні наповнювачі.

Високим опором термічного старіння володіють пероксидні вулканізатори з мінеральними наповнювачами. Додавання невеликої кількості сірки і сульфенаміду дещо покращує механічні властивості цих гум, але зменшує їх опір термічного старіння.

Згідно експериментам, гуми на основі БНК, одна з яких вулканізована ТМТД і оксидом цинку, а друга оксидом кадмію та ДЕДТК кадмію, мають наступні показники: f_p - 16,4 і 15,8 МПа, ϵ_p - 290 і 320%, Δf_p (повітря, 150°C, 70 год) - 45 і 103%, $\Delta \epsilon_p$ (повітря, 150°C, 70 год) - 11 і 78%. При цьому вулканізат, який не містив антиоксиданту (діоктилдіфеніламін), руйнувався після старіння в аналогічних умовах.

Застосування «кадматної» системи вулканізації дозволяє підвищити робочу температуру гум на основі БНК на повітрі від 120 до 150°C, але широке промислове застосування цієї системи, мабуть, більш важке через її токсичність.

Зазвичай мінеральні наповнювачі забезпечують більш високий опір термічного старіння гум на основі БСК в порівнянні з технічним вуглецем. Ступінь впливу наповнювачів залежить від складу гумової суміші і умов старіння.

При термічному старінні гум з ПХП відбувається зшивання макромолекул, що приводить до підвищення f_ϵ і H , зниженню ϵ_p . Енергія активації, розрахована за швидкості зміни f_ϵ , f_p , ϵ_p , становить 84 ± 8 кДж / моль. Гуми на основі каучуків меркаптану регулювання більш термостійкі, ніж гуми з сірчаних ПХП. Термостійкість гум з ПХП зростає при додаванні ББК. Як наповнювачі застосовують технічний вуглець, але підвищення термостійкості можна досягти і при використанні діоксиду кремнію; рекомендуються також мінеральні наповнювачі. В якості пом'якшувачів застосовують поліефіри, сульфоефіри, рубракс, АСМГ, кумарон-інденова і нафтеполімерні смоли. Термостійкість може підвищуватися при додаванні в гумову суміш парафінового масла і дифеніламіну. Переважно використання алкілованих діамінів і фенольних антиоксидантів, а також сумішей різних антиоксидантів, і дитіокарбаматів.

Дослідження на термічне старіння проводять за ГОСТ 9.024, метод 2.

Визначають початкове значення показника до старіння за стандартами на метод визначення показника.

Зразки підвішують за неробочі ділянки на нитках, або стрижнях, або утримувачах з матеріалу, що не впливає на хід випробувань, і вміщують в термостат, нагрітий до температури старіння. Термостати повинні бути завантажені

зразками не більше, ніж на 10% обсягу робочої камери. При старінні в камерному термостаті відстань між зразками повинна бути не менше 10 мм, а між зразками і стінками термостата - не менше 50 мм; при старінні в секційному термостаті відстань між зразками повинно бути не менше 5 мм, а між зразками і стінками термостата - не менше 10 мм.

Після старіння зразки виймають з термостата, кондиціонують, не менше 16 год і не більше 6 діб і визначають значення характерного показника стійкості до кліматичного старіння по зміні кольору після старіння за стандартом [26].

За результат випробування приймають зміну характерного показника після старіння (S), що обчислюється у відсотках за формулою:

$$S = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \cdot 100, \quad (2.8)$$

де A_0 - значення характерного показника стійкості до кліматичного старіння по зміні кольору до старіння, %;

A_1 - значення характерного показника стійкості до кліматичного старіння по зміні кольору після старіння, % [26].

2.2 Методи дослідження стійкості матеріалу до дії масла

Найбільш термо- і маслостійкими є гуми на основі ФК і ФКК. Для зниження вартості в гумові суміші на основі ФК можна додавати до 50% АК, що погіршує показники властивостей гум не більше ніж на 20%. Термостійкі гуми на основі КК немаслостійкими.

Гуми на основі АК значно більш термостійкі в промислових маслах, ніж гуми на основі БНК. Більш того, термін служби гум на основі АК в деяких промислових маслах при 177°C удвічі більше, ніж термін служби амінного вулканізату ФК. Окремі гуми з АК працездатні в маслі АСТМ № 3 при 177°C протягом 1000 год. Після старіння гуми на основі каучуку Крайнак 882 в оліях АСТМ № 2 і 3, трансмісивному і моторному при 177°C протягом 1000 год значення dV, dfr і dH складають 80-130%, 41-53%, -3 + 6% і + 1 + 6 ум. од. відповідно. Гуми на основі

етилакрилату більш термо- і маслостійкі, ніж гуми на основі співполімеру з бутилакрилатом.

Гуми на основі ЕАК непрацездатні в високоароматичних маслах, але з поведінки рівноцінні гумам з ПХП, ХСПЕ, БНК в олії АСТМ № 1. Збільшення обсягу гуми з ЕАК після витримки в оліях АСТМ № 1 і № 3 при 150°C протягом 70 год складає 3 і 50%. Максимальна температура тривалої (1000 год) і короткочасної (168 год) експлуатації гум на основі ЕХГК в олії АСТМ № 3 складає 135 і 149°C. Маслостійкість гум на основі ПОК близька до маслостійкості гум з ПХП. Для гуми на основі ПОК значення АКВ маслах АСТМ №1 і №3 при 100°C складають 6 і 73%.

Маслостійкість гум на основі БНК залежить від вмісту АН в каучуку. При однаковому вмісті АН ступінь набухання однакова для гум на основі індивідуальних каучуків і їх сумішей. При підвищеній температурі найбільш маслостійкі пероксидні і кадматні вулканізати. Наприклад, значення d_p (150°C, 168 год) гум на основі БНК тиурамної і «кадматної» вулканізації після старіння в маслі АСТМ № 3 становить 38 і 75%. Переваги «кадматних» вулканізаторів в порівнянні з пероксидними значні тільки на повітрі і окремих маслах, а в маслі АСТМ № 3 обидва вулканізати рівноцінні. Наприклад, після старіння пероксидного і «кадматного» вулканізаторів в олії АСТМ № 3 протягом 1000 год при 150 і 177°C значення d_V , d_{fp} і d_{Ep} складають 46-57 і 50-60%, 20 і 8%, + 3 і + 16 ум. од. Максимальна температура тривалої (1000 год) і короткочасної (168 год) експлуатації пероксидного і «кадматного» вулканізаторів БНК в олії АСТМ № 3 становить 135-149 і 177°C. У трансмісивному і машинному маслах термін служби «кадматного» вулканізату може в 2-3 рази перевищувати термін служби пероксидних вулканізаторів. Термостійкість гум на основі БНК в оліях при стисненні зростає в результаті радіаційної обробки гумових виробів. Рівноважне набухання гум на основі суміші ПХП і БНК в олії АСТМ № 3 можна розрахувати за правилом адитивності.

Гуми на основі ПХП менш маслостійкі, ніж гуми з БНК, і не рекомендуються для застосування в оліях з високим вмістом ароматичних сполук. Каучуки меркаптанового регулювання надають гумам більш високу маслостійкість в порівнянні з каучуками сірчаного регулювання. Гуми повинні містити достатню

кількість наповнювачів і пластифікаторів. Максимально допустима температура тривалої і короткочасної експлуатації гум з ПХП становить 100 і 130°C. Маслостійкість гум на основі БНК при температурі не вище 70°C рівноцінна маслостійкості гум з ПХП.

Гуми на основі Ш, БСК, ПБ, ЕПК і ЕПТ найменш маслостійкі. Наприклад, збільшення обсягу гум на основі НК і ЕПТ при 23°C в маслі АСТМ №3 становить 100-200 і 90-100%, а в маслі АСТМ №1 - 35 і 15%. Введення до 50% ПХП підвищує маслостійкість гум з БСК.

Гідравлічні масла (робочі рідини для гідравлічних систем) поділяють на нафтові, синтетичні і водно-гліколеві.

За призначенням їх ділять відповідно до галузі застосування:

- для літальних апаратів, мобільного наземної, річкової та морської техніки;
- для гідротормозних і амортизаторних пристроїв різних машин;
- для гідроприводів, гідропередач і циркуляційних масляних систем різних агрегатів, машин і механізмів, складових обладнання промислових підприємств.

Основна функція робочих рідин (рідких середовищ) для гідравлічних систем - передача механічної енергії від її джерела до місця використання зі зміною значення або напрямку прикладеної сили.

Прийнята в світі класифікація мінеральних гідравлічних масел заснована на їх в'язкості і наявності присадок, що забезпечують необхідний рівень експлуатаційних властивостей. Відповідно до ГОСТ 17479.3-85 позначення вітчизняних гідравлічних масел складається з груп знаків, перша з яких позначається літерами «МГ» (мінеральне гідравлічне), друга - цифрами і характеризує клас кінематичної в'язкості, третя - буквами і вказує на приналежність масла до групи за експлуатаційними властивостями.

Чинний асортимент нафтових гідравлічних масел (робочих рідин для гідравлічних систем) включає понад 20 марок.

Відповідність позначень гідравлічних масел для мобільної техніки за ГОСТ 17479.3-85 і передбачених нормативною документацією зазначено в таблиці нижче.

Крім чисто гідравлічних масел включені масла марок «А», «Р», МГТ, віднесені до категорії трансмісійних масел для гідромеханічних передач. Однак завдяки високому індексу в'язкості, хорошим низькотемпературним і експлуатаційними властивостями і через відсутність гідравлічних масел такого рівня в'язкості вони також використовуються в гідрооб'ємних передачах і гидросистемах навісного обладнання наземної техніки.

Перевірку стійкості ущільнювача до дії масла АМГ-10 проводять за ГОСТ 9.030, метод А.

Поверхню зразків очищають етиловим спиртом і протирають тканиною. Зразки маркують. Вимірювання проводять при (23 ± 2) °С. За результат вимірювання приймають середньоарифметичне значення результатів вимірювань. Зразки розміщують в ємності так, щоб вони не торкалися одне одного, стінок і дна ємності. У ємність поміщають зразки одного типу гуми.

Ємність заповнюють середовищем при співвідношенні обсягів середовища і зразків не менше 15:1 і не більше 30:1. Рівень середовища над зразками повинен бути не менше 1 см при заповненні ємності не більше ніж на 75%. Ємність щільно закривають і для випробувань при підвищеній температурі поміщають в термостат, попередньо нагрітий до заданої температури.

Зразки витягують з ємності і промивають зануренням їх в нафроз або етиловий спирт не більше ніж на 30 с. Промиті зразки витирають фільтрувальним папером або тканиною і поміщають в ексикатор.

За результат випробувань приймають середньоарифметичне значення показників маси та об'єму, обчислене за результатами випробувань не менше трьох зразків, при гранично дозволеному відхиленні кожного результату від середньоарифметичного значення $\pm 10\%$ (для визначення маси та об'єму), $\pm 5\%$ (для визначення розмірів) [30].

2.3 Методи дослідження відносної деформації стиснення 30% в маслі

Термостійкість при стисненні гум з БНК істотно залежить від умов випробування, змісту акрилонітрилу (АН) в каучуку і складу гумової суміші. Вплив

складу суміші суттєво на повітрі при температурі старіння не вище 140°C, при більш високій температурі значення ОДС швидко зростає незалежно від складу суміші. Значення ОДС при 100°C для сірчаних вулканізаторів зростає при підвищенні вмісту АН в каучуку, а при 160°C практично не залежить від змісту АН. Для тіурамних вулканізаторів значення ОДС зростає при підвищенні вмісту АН від 18 до 28%, подальше збільшення вмісту АН на ОДС не впливає.

Зазвичай сірчані вулканізати мають найнижчий опір термічного старіння при стисненні. Так, значення Т (168 год, 50%) і Т (168 год, 80%) для гум на основі БНК (33% АН), що містять різні кількості сірки і прискорювачів вулканізації, складають (мас, ч.): Сірка (1,0), ОБС (1,8), ТМТД (0,2) -146 і 156°C; сірка (1,5), ОБС (1,5) -95 і 153°C; сірка (2,0), ОБС (1,0) -90 і 140°C; сірка (2,5), ОБС (0,6) - 85 і 133°C.

За даними, значення ОДС (120°C, 70 ч) для гум на основі БНК, що містять різні вулканізуючі системи, становить (мас, ч.): Сірка (2), ДБТД або ЦБС (1,5) - 69%; сірка (2), ДБТД або ЦБС (1,5), ТМТД (0,5) - 26-33%; сірка (0,5), ДБТД або ЦБС (3), ДТДМ (3) - 39-2%; ДБТД або ЦБС (3), ТМТД (3) - 29-33%; сірка (0,5), ДБТД або ЦБС (3), ТМТД (3) - 14%. Видно, що наявність сірки не обов'язково призводить до дуже високого ОДС, тобто необхідний ретельний вибір вулканізуючої системи.

Максимальна термостійкість при стисненні досягається при пероксидній вулканізації гум на основі БНК; значення ОДС знижується при підвищенні вмісту пероксиду в гумовій суміші. Кращим є застосування ДКП. Значення т (150°C, 80%) сірчаного, тіурамного і пероксидного вулканізаторів БНК на повітрі становить 30, 60 і 100 годин відповідно. Енергія активації, розрахована по залежності х (Т, 80%) від температури для пероксидних вулканізаторів БНК на повітрі, становить 80-97 кДж / моль. Значення ОДС пероксидних вулканізаторів БНК зростає при додаванні в гумову суміш сірки; ТМТД можна вводити тільки при наявності в суміші оксиду цинку; при додаванні МБТ, ДБТД або ЦБС відбувається зниження ОДС.

За в'язкісними властивостями гідравлічні масла умовно поділяються на такі:

- Малов'язкі - класи в'язкості з 5 по 15;
- Середньов'язкі - класи в'язкості з 22 по 32;
- в'язкі - класи в'язкості з 46 по 150.

Випробуване масло АМГ-10 належить до низькозастигаючих гідравлічних масел. Характеристики низькозастигаючих гідравлічних масел МГЕ-10А, ВМГЗ, АМГ-10 можна знайти в Додатку В.

Визначення відносної деформації стиснення 30% проводять за ГОСТ 9.029, при $t = 100^{\circ}\text{C}$, 72 год.

Зразки перед випробуванням витримують не менше 3 год при $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Вимірюють товщиноміром висоту центральній частині зразка з точністю до 0,01 мм при температурі $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$. Зразки не повинні відрізнятись між собою по висоті більш ніж на 0,2 мм.

Струбцину із зразками не пізніше ніж через 30 хв після стиснення поміщають в термостат, нагрітий до заданої температури.

Відлік тривалості старіння починають з моменту поміщення струбцини з деформованими зразками в термостат, нагрітий до заданої температури, якщо старіння проводять при підвищених температурах.

Струбцини із зразками після старіння при підвищених температурах виймають з термостата, відразу ж витягують з них зразки, поміщають їх на теплоізолюючу дерев'яну або азбестову плиту і залишають у вільному стані «на відпочинок» при температурі $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ протягом 30 ± 3 хв, після чого заміряють висоту зразків.

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

$$C = \frac{h_0 - h}{h_0 - h_6} \cdot 100, \quad (2.9)$$

де h_0 - висота зразка до випробувань, мм;

h - висота зразка після «відпочинку», мм;

h_6 - висота обмежувача, мм.

За результат випробувань приймають середнє арифметичне значення відносної залишкової деформації всіх випробуваних зразків, що обчислюється з точністю до 0,1. Допустиме граничне відхилення від середнього значення $\pm 5\%$.

Якщо абсолютне значення відхилення від середнього перевищує вказані межі, випробування повторюють на подвійній кількості зразків [30].

2.4. Методи визначення займистості під впливом джерела запалювання

Визначення займистості під впливом джерела запалювання проводять за ГОСТ 28779-90.

Перед випробуванням зразки піддають кондиціонуванню протягом 48 год при $t = 23^{\circ}\text{C}$ та відносній вологості = 50%.

Пальник, розташований на віддалі від зразка, запалюють і регулюють у вертикальному положенні так, щоб блакитне полум'я мало висоту (25 ± 2) мм. Регулюванням подачі газу та повітря отримують блакитне полум'я з жовтою облямівкою висотою (25 ± 2) мм. Потім подачу повітря збільшують до зникнення жовтої облямівки, висоту полум'я знову вимірюють і якщо необхідно, корегують.

Полум'я підводять до вільного нижнього краю зразка так, щоб вогонь впливав на зразок на відстані близько 6 мм. Вісь пальника повинна знаходитися в одній вертикальній площині з нижньою кромкою зразку під кутом 45° до горизонтальної поверхні зразка.

Зразок піддають впливу полум'я протягом 30 с без зміни положення пальника.

Якщо зразок прогорає до позначки 25 мм менше ніж за 30 с, то пальник відводять від зразка в той момент, коли буде досягнута ця позначка.

Якщо зразок продовжує горіти після впливу полум'я, то визначають час, необхідний для проходження полум'я від першої відмітки (25 мм) до другої (100 мм).

Швидкість розповсюдження полум'я визначають діленням відстані між двома позначками (75 мм) на час проходження полум'я між ними.

Властивості зразків при випробуваннях оцінюють за такими трьома класами (FH (ПГ). Полум'я. Горизонтальний зразок):

клас FH (ПГ) 1 - відсутність видимого полум'я під час випробувань;

клас FH (ПГ) 2 - полум'я гасне, не досягнувши другої відмітки (100 мм); при цьому вказують довжину зони прогорання (наприклад, FH (ПГ) 2 - 70 мм);

клас FH (ПГ) 3 - полум'я досягає другий позначки 100 мм; при цьому вказують швидкість поширення полум'я (наприклад FH (ПГ) 3 - 30 мм/хв).

Якщо всі зразки одного випробувального матеріалу не можна віднести до одного класу, то матеріалу присвоюють найвищий по цифровому значенню клас [29].

ВИСНОВОК

Отже, для кожної властивості, що має відповідати вимогам, були обрані наступні нормативні документи.

Для визначення на морозостійкість по еластичному відновленню після стиснення використовуємо ГОСТ 13808.

Для визначення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення 20% протягом 24 годин при температурі 70°C використовуємо ГОСТ 9.029, метод Б.

Для визначення твердості по Шор А використовуємо ГОСТ 263-75.

Для визначення пластоеластичних властивостей використовуємо ГОСТ 415-75.

Для дослідження на термічне старіння використовуємо ГОСТ 9.024, метод 2.

Для перевірки стійкості ущільнювача до дії масла АМГ-10 проводять за ГОСТ 9.030, метод А.

Для визначення відносної деформації стиснення 30% при $t = 100^{\circ}\text{C}$, 72 год. використовуємо ГОСТ 9.029.

Для визначення займистості під впливом джерела запалювання використовуємо ГОСТ 28779-90.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Базуючись на попередній рецептурі та основних фізико-механічних показниках (вказ. у табл.3.2) суміші з антипіренами хлорпарафін і триокис сурми (вказана у табл.3.1), була одержана початкова рецептура самозатухаючої композиції. Замінено комбінацію антипіренів з хлорпарафіну і триокису сурми (ПДК= 0,5 мг/м³) на більш безпечні декабромдифенілоксид (ПДК=1 мг/м³) та інтеркальований графіт, змінено співвідношення каучуків.

Таблиця 3.1 – Стара композиція для отримання самозатухаючого композиційного матеріалу на основі бутадієн-нітрильного та хлоропренового каучуків.

Найменування матеріалу	На 100 масових частин каучуків
Хлоропреновий каучук	100
Бутадієн-нітрильний каучук	80
Білила цинкові	10
Магнезія палена	5
Сірка	2,4
Альтакс	1,3
Неозон Д	2,9
Діафен ФП	2,1
Тіурам Д	0,4
Стеарин	2,1
ТВ П-803	156
ДБФ	42
Хлорпарафін	10
Триокис сурми	10

Таблиця 3.2 – Основні фізико-механічні показники старої самозатухаючої композиції.

Найменування показників	Фактичні дані
Умовна міцність при розтягуванні, МПа	8,5
Відносне подовження при розриві,%	235
Твердість, одиниці Шор А	55
Відносна залишкова деформація при стисненні на 20%, 70°C x 24 год.,%	35
Відносна залишкова деформація при стисненні на 30%, в маслі 100°C x 72 год.,%	65
Зміна маси (масло АМГ-10) 70°C x 24 год.,%	20
Морозостійкість	0,16
Час самозатухання	40 секунд

За основу обираємо СКН-26 та хлоропрен, та варіюємо кількість введеного бутадієн-нітрильного каучуку від 40 до 100 мас.ч. на 100 мас.ч. хлоропренового каучуку, а також вводимо антипірени від 1 мас.ч в однакових кількостях.

У нашому випадку одночасна присутність в композиції двох речовин, що перешкоджають утворенню полум'я, сприяє досягненню значно більшого ефекту в порівнянні з ефектами, що спостерігаються при використанні тих же речовин окремо [11].

Визначаємо умовну міцність кожної з сумішей за ГОСТ 2678-94, так як це одна з найважливіших вимог згідно сфери застосування виробів з нашого композиційного матеріалу. Результати експериментальних даних вказані в табл.3.2.

Таблиця 3.2 – Умовна міцність самозатухаючого композиційного матеріалу в залежності від співвідношення хлоропренового та бутадієн-нітрильного каучуків та вмісту антипіренів.

Співвідношення Хлоропрену та СКН-26, мас.ч.	Вміст антипірену та графіту, мас.ч.								
	1	2	4	6	8	10	12	15	18
100:40	7,4	7,77	7,88	7,94	8,21	8,25	8,27	8,12	7,84
100:50	7,66	8,04	8,20	8,23	8,06	8,29	8,22	8,18	7,88
100:60	8,00	8,20	8,23	8,31	8,25	8,33	8,34	8,23	7,98
100:70	8,27	8,45	8,34	8,52	8,3	8,59	8,62	8,43	8,13
100:80	8,35	8,31	8,42	8,69	8,55	8,76	8,76	8,51	8,39
100:90	8,36	8,35	8,64	8,8	8,66	8,80	8,80	8,42	8,31
100:100	8,38	8,44	8,57	8,84	8,78	8,83	8,67	8,23	8,29

Співвідношення декабромдифеніл оксиду до інтеркальованого графіту в усіх сумішах становить 1:1.

Графічні залежності наведено в Рис.3.1.

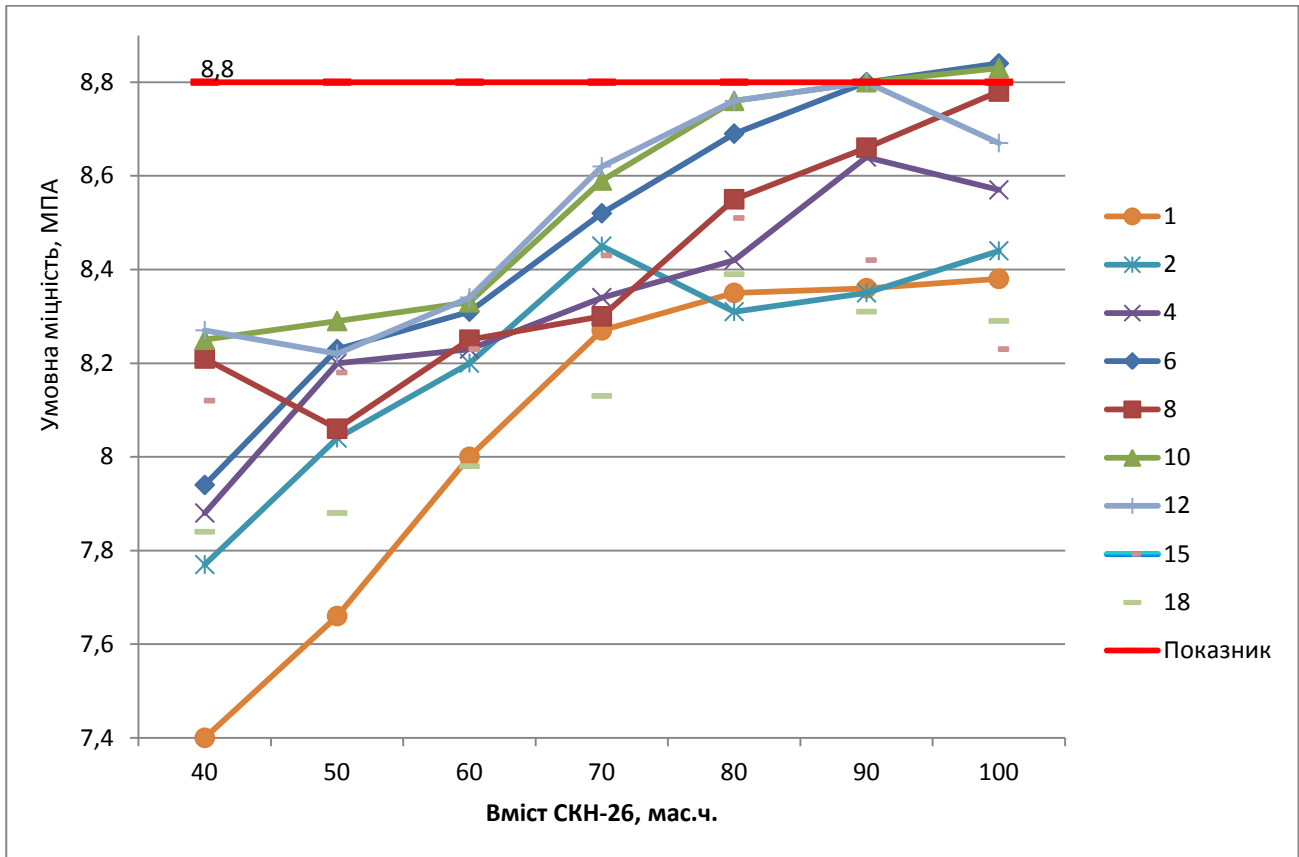


Рисунок 3.1. – Залежність умовної міцності від різної масової частинки бутадієн-нітрильного каучуку в суміші (на 100 мас.ч. хлоропренового каучуку). Криві означають різну кількість введених антипіренів (від 1мас.ч. до 18 мас.ч.). Показник (червона лінія) – норма, якій має відповідати умовна міцність композиційного матеріалу.

З графіку бачимо що при збільшенні мас.ч. бутадієн-нітрильного каучуку умовна міцність суміші збільшується, але досягає вимог (умовна міцність не менше 8,8) тільки:

- Суміш№1 - при співвідношенні каучуків 100:90 з вмістом антипіренів 6 мас.ч.,
 - Суміш№2 - при співвідношенні каучуків 100:90 з вмістом антипіренів 10 мас.ч.,
 - Суміш№3 - при співвідношенні каучуків 100:90 з вмістом антипіренів 12 мас.ч.,
 - Суміш№4 - при співвідношенні каучуків 100:100 з вмістом антипіренів 6 мас.ч.,
 - Суміш№5 - при співвідношенні каучуків 100:100 з вмістом антипіренів 10 мас.ч.
- Для зручності вкажемо рецептуру кожної суміші у табл. 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 та 3.7.

Таблиця 3.3 – Рецептатура гумової композиції для дослідження «Суміш№1»

Найменування матеріалу	Кількість матеріалу, мас. ч.
Хлоропреновий каучук	100
Бутадієн-нітрильний каучук	90
Сірка	2,6
Альтакс	1,4
Тіурам Д	0,45
Білила цинкові	10
Магnezія палена	5
Неозон Д	2,9
Діафен ФП	2,1
Стеарин	2,1
ТВ П-803	156
ДБФ	42
Декабромдифенілоксид	6
Інтеркальований графіт	6

Таблиця 3.4 – Рецептатура гумової композиції для дослідження «Суміш№2»

Найменування матеріалу	Кількість матеріалу, мас. ч.
Хлоропреновий каучук	100
Бутадієн-нітрильний каучук	90
Сірка	2,6
Альтакс	1,4
Тіурам Д	0,45
Білила цинкові	10
Магnezія палена	5
Неозон Д	2,9

Продовження таблиці 3.4

Діафен ФП	2,1
Стеарин	2,1
ТВ П-803	156
ДБФ	42
Декабромдифенілоксид	10
Інтеркальований графіт	10

Таблиця 3.5 – Рецептатура гумової композиції для дослідження «Суміш №3»

Найменування матеріалу	Кількість матеріалу, мас. ч.
Хлоропреновий каучук	100
Бутадієн-нітрильний каучук	90
Сірка	2,6
Альтакс	1,4
Тіурам Д	0,45
Білила цинкові	10
Магnezія палена	5
Неозон Д	2,9
Діафен ФП	2,1
Стеарин	2,1
ТВ П-803	156
ДБФ	42
Декабромдифенілоксид	12
Інтеркальований графіт	12

Таблиця 3.6 – Рецептатура гумової композиції для дослідження «Суміш№4»

Найменування матеріалу	Кількість матеріалу, мас. ч.
Хлоропреновий каучук	100
Бутадієн-нітрильний каучук	100
Сірка	2,9
Альтакс	1,5
Тіурам Д	0,5
Білила цинкові	10
Магnezія палена	5
Неозон Д	2,9
Діафен ФП	2,1
Стеарин	2,1
ТВ П-803	156
ДБФ	42
Декабромдифенілоксид	6
Інтеркальований графіт	6

Таблиця 3.7 – Рецептатура гумової композиції для дослідження «Суміш№5»

Найменування матеріалу	Кількість матеріалу, мас. ч.
Хлоропреновий каучук	100
Бутадієн-нітрильний каучук	100
Сірка	2,9
Альтакс	1,5
Тіурам Д	0,5
Білила цинкові	10
Магnezія палена	5
Неозон Д	2,9

Продовження таблиці 3.7

Діафен ФП	2,1
Стеарин	2,1
ТВ П-803	156
ДБФ	42
Декабромдифенілоксид	10
Інтеркальований графіт	10

Тож, ці п'ять композицій будемо досліджувати далі.

3.1 Визначення морозостійкості по еластичному відновленню після стиснення.

Досліджувана суміш має відповідати ряду вимог, одним з яких є показник морозостійкості, який має бути не менше 0,2. Збільшення морозостійкості ми забезпечили введенням пластифікатора ДБФ, експериментальні дані досліджень вказані у табл.3.8.

Таблиця 3.8 Залежність коефіцієнту морозостійкості по еластичному відновленню після стиснення для 5 гумових сумішей, що відповідають нормам умовної міцності від висоти зразків.

		h0, мм	h1, мм	h2, мм	Кв	h2-h1	h0-h1	h0-h2	Результат
Суміш №1	Зразок 1	9,55	7,64	8,08	0,23	0,52	1,91	1,39	0,27
	Зразок 2	9,56	7,65	8,14	0,26	0,44	1,91	1,47	
	Зразок 3	9,54	7,63	8,15	0,27	0,49	1,91	1,42	
	Зразок 4	9,56	7,65	8,17	0,27	0,52	1,91	1,39	
Суміш №2	Зразок 1	9,56	7,65	8,08	0,23	0,48	1,91	1,43	0,23
	Зразок 2	9,56	7,65	8,08	0,23	0,43	1,91	1,48	
	Зразок 3	9,57	7,66	8,13	0,25	0,47	1,91	1,44	
	Зразок 4	9,57	7,66	8,14	0,25	0,43	1,91	1,48	
Суміш №3	Зразок 1	9,46	7,57	7,87	0,16	0,3	1,89	1,59	0,19
	Зразок 2	9,47	7,65	7,95	0,16	0,32	1,87	1,55	
	Зразок 3	9,53	7,66	7,98	0,17	0,3	1,82	1,52	
	Зразок 4	9,54	7,69	8,15	0,25	0,46	1,85	1,39	
Суміш №4	Зразок 1	9,55	7,64	8,08	0,23	0,44	1,91	1,47	0,24
	Зразок 2	9,57	7,66	8,14	0,25	0,49	1,91	1,42	
	Зразок 3	9,56	7,65	8,14	0,26	0,52	1,91	1,39	
	Зразок 4	9,56	7,65	8,17	0,27	0,48	1,91	1,43	

Продовження таблиці 3.8

Суміш №5	Зразок 1	9,49	7,57	7,87	0,16	0,43	1,91	1,48	0,18
	Зразок 2	9,56	7,69	8,08	0,21	0,47	1,91	1,44	
	Зразок 3	9,56	7,65	8,08	0,23	0,39	1,87	1,48	
	Зразок 4	9,57	7,66	8,13	0,25	0,3	1,92	1,62	

h_0 , мм - висота зразка до стиснення,

h_1 , мм - висота стиснутого зразка,

h_2 , мм - висота зразка після відновлення,

K_v – коефіцієнт морозостійкості по еластичному відновленню після стиску.

За результат випробування приймаємо середнє арифметичне показників усіх випробуваних зразків окремо для кожної суміші, округлене до другого десяткового знака.

З таблиці видно, що Суміш №3 не відповідає ГОСТ 13808, тож далі дослідження будуть проводитися на 4 інших сумішах, що відповідають вимогам морозостійкості.

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

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

Експериментальні дані на чотирьох сумішах приведені нижче в табл.3.9.

Таблиця 3.9 – Залежність відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення 20% від висоти зразків.

		h ₀	h	h ₆	C	Відхилення	Середнє
Суміш №1	Зразок 1	9,58	7,7	9,38	10,6	3,6%	11,0
	Зразок 2	9,58	7,7	9,37	11,2	-1,2%	
	Зразок 3	9,58	7,7	9,37	11,2	-1,2%	
	Зразок 4	9,58	7,7	9,37	11,2	-1,2%	
Суміш №2	Зразок 1	9,58	7,7	9,36	11,7	-6,0%	11,2
	Зразок 2	9,58	7,7	9,38	10,6	3,6%	
	Зразок 3	9,58	7,7	9,35	12,2	-10,7%	
	Зразок 4	9,58	7,7	9,39	10,1	8,3%	
Суміш №4	Зразок 1	9,58	7,7	9,37	11,2	-1,2%	10,9
	Зразок 2	9,58	7,7	9,37	11,2	-1,2%	
	Зразок 3	9,58	7,7	9,38	10,6	3,6%	
	Зразок 4	9,58	7,7	9,38	10,6	3,6%	
Суміш №5	Зразок 1	9,58	7,7	9,37	11,2	-1,2%	11,0
	Зразок 2	9,58	7,7	9,37	11,2	-1,2%	
	Зразок 3	9,58	7,7	9,38	10,6	3,6%	
	Зразок 4	9,58	7,7	9,37	11,2	-1,2%	

C - відносна залишкова деформація стиснення, %,

h₀ - висота зразка до випробувань, мм,

h - висота зразка після «відпочинку», мм,

h₆ - висота обмежувача.

Середнє значення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення 20% для Суміші№1= 11,0%.

Середнє значення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення 20% для Суміші№2= 11,2%.

Середнє значення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення 20% для Суміші№3= 10,9%.

Середнє значення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення 20% для Суміші№4= 11,0%.

Для усіх зразків Сумішей №1,4,5 відхилення не переважає допустиме граничне відхилення від середнього значення $\pm 5\%$, отже дані композиційні матеріали відповідають ГОСТ 9.029.

Але бачимо, що два зразки Суміші№2 переважили допустиме граничне відхилення від середнього значення $\pm 5\%$, це означає що Суміш№2 не відповідає ГОСТ 9.029, тому обрати цей склад суміші ми не можемо. Подальші досліді будемо проводити на Сумішах №1,4,5.

3.3 Визначення твердості по Шор А, одиниці Шор А

Як зазначено раніше, звичайні методи випробування механічних властивостей не можуть бути використані на проміжних стадіях виготовлення деталей внаслідок тривалості і дорожнечі виготовлення зразків, тривалості самого процесу випробування. У цьому випадку користуються методами визначення твердості. [28]

Експериментальні дані трьох сумішей представлено нижче в табл.3.10.

Таблиця 3.10 – Залежність твердості по Шор А від складу Суміші

			Твердість	Відхилення	Середнє
Суміш №1	Зразок 1	Точка 1	62,6	-1	61,47
		Точка 2	58,7	3	
		Точка 3	59,1	2	
	Зразок 2	Точка 1	58,7	3	
		Точка 2	60,2	1	
		Точка 3	61,5	0	
	Зразок 3	Точка 1	64,3	-3	
		Точка 2	64,5	-3	
		Точка 3	63,6	-2	
Суміш №4	Зразок 1	Точка 1	59,1	2	61,02
		Точка 2	60,2	1	
		Точка 3	64,3	-3	
	Зразок 2	Точка 1	61,5	0	
		Точка 2	62,6	-2	
		Точка 3	62,6	-2	
	Зразок 3	Точка 1	58,7	2	
		Точка 2	58,7	2	
		Точка 3	61,5	0	
Суміш №5	Зразок 1	Точка 1	60,3	2	62,14
		Точка 2	64,7	-3	
		Точка 3	63,6	-1	
	Зразок 2	Точка 1	62,6	0	
		Точка 2	58,9	3	
		Точка 3	64,1	-2	
	Зразок 3	Точка 1	64,3	-2	
		Точка 2	59,5	3	
		Точка 3	61,3	1	

Середнє значення твердості по Шор А за експериментом для Суміші№1 = 61,47.

Середнє значення твердості по Шор А за експериментом для Суміші№4 = 61,02.

Середнє значення твердості по Шор А за експериментом для Суміші№5 = 62,14.

Всі значення лежать в межах вимог. Допустиме відхилення кожного вимірювання від середнього арифметичного значення не перевищує ± 3 одиниці, а отже всі зразки відповідають ГОСТ 263-75.

3.4 Визначення пластоеластичних властивостей

Для каучуку і гуми більш характерна еластичність, ніж в'язкість, у зв'язку з чим вимір тільки в'язкості недостатньо для визначення реологічних властивостей цих матеріалів. Наприклад, молекулярна структура еластомеру, зокрема довголанцюгове розгалуження, на 90% визначають еластичність і тільки на 10% - в'язкість. Методи випробувань технологічних властивостей, які поряд з в'язкістю описують і еластичність матеріалу, засновані на принципі стиснення матеріалу між двома площинами. До них відносяться: визначення пластичності Р при заданому навантаженні; розроблений в Німеччині близько 70 років тому, і стандартизований метод вимірювання жорсткості (ЖД) і еластичного відновлення (ЕВ) по Дефо при заданій ступеня деформації; сучасний метод випробування на релаксометрі Муні з Фур'є-перетворенням. Тривалість випробування по Дефо становить близько 30 хвилин, тоді як на віскозиметрі Муні - 5 хвилин.

Гумові суміші з БНК характеризуються пластичністю по Карреру і бувають наступних типів: м'які (0,51-0,70); середньої жорсткості (0,36-0,50); жорсткі (0,21-0,35); підвищеної жорсткості (0,11-0,20); особливо жорсткі (0,03-0,10).

Зважаючи на специфічну поведінку БНК при переробці, особливо в умовах високих температур, рекомендуються такі режими змішування: для м'яких сумішей з пластичністю 0,50-0,70 і сумішей середньої жорсткості з пластичністю 0,36-0,05

змішання в гумозмішувачах місткістю 45 і 140 л по одностадійному режиму при температурі не вище 130°C.

Суміші підвищеної жорсткості (з пластичністю 0,21-0,35) готують тільки на вальцях.

Тож, експериментальні дані дослідження пластоеластичних властивостей трьох сумішей зведено в табл.3.11.

Таблиця 3.11 – Залежність пластоеластичних властивостей композиції від зразків Сумішей різних рецептур

	h0	h1	h2	P	S	R	R`	R``
Суміш№1	10	2,86	6,03	0,308709	0,55521	0,556022	3,17	0,443978
	10	2,88	5,54	0,346273	0,552795	0,626404	2,66	0,373596
	10	2,9	6,13	0,3	0,550388	0,54507	3,23	0,45493
	10	2,92	5,78	0,326625	0,547988	0,596045	2,86	0,403955
	Середні значення			0,320402	0,551595	0,580886	2,98	0,419114
Суміш№4	10	2,86	5,62	0,340591	0,55521	0,613445	2,76	0,386555
	10	2,88	5,64	0,338509	0,552795	0,61236	2,76	0,38764
	10	2,9	5,66	0,336434	0,550388	0,611268	2,76	0,388732
	10	2,92	5,68	0,334365	0,547988	0,610169	2,76	0,389831
	Середні значення			0,337475	0,551595	0,611811	2,76	0,388189
Суміш№5	10	2,86	5,72	0,332815	0,55521	0,59944	2,86	0,40056
	10	2,88	5,54	0,346273	0,552795	0,626404	2,66	0,373596
	10	2,9	5,66	0,336434	0,550388	0,611268	2,76	0,388732
	10	2,92	5,88	0,318885	0,547988	0,581921	2,96	0,418079
	Середні значення			0,333602	0,551595	0,604758	2,81	0,395242

P - пластичність,

S - м'якість,

R - «відновлюваність»,

R' - еластичне відновлення,

R'' - відносне еластичне відновлення,

h_0 - початкова висота зразка, мм;

h_1 - висота зразка під навантаженням, мм;

h_2 - висота зразка після зняття навантаження і відпочинку, мм.

За результат випробування приймають:

середнє арифметичне із значення пластичності P двох зразків, якщо розбіжність між ними не буде перевищувати 0,03;

середнє арифметичне із значення м'якості S двох зразків, якщо розбіжність між ними не буде перевищувати 0,04;

середнє арифметичне із значення «відновлюваності» R двох зразків, якщо розбіжність між ними не буде перевищувати 0,06;

середнє арифметичне із значення еластичного відновлення R двох зразків, якщо розбіжність між ними не буде перевищувати 0,5 мм;

середнє арифметичне із значення відносного еластичного відновлення двох зразків, якщо розбіжність між ними не буде перевищувати 0,06.

За табл.3.11 бачимо, що середнє арифметичне значень показників (P , S , R , R' , R'') Суміші№4 та для Суміші№5 не переважає заданих розбіжностей, а отже ми можемо їх прийняти з результати випробувань, що відповідають ГОСТ 415.

Залежності пластичності від м'якості, «відновлюваності», еластичного відновлення та відносного еластичного відновлення представлені нижче на рис.3.2, 3.3, 3.4 та 3.5 для Суміші№4 та Суміші№5

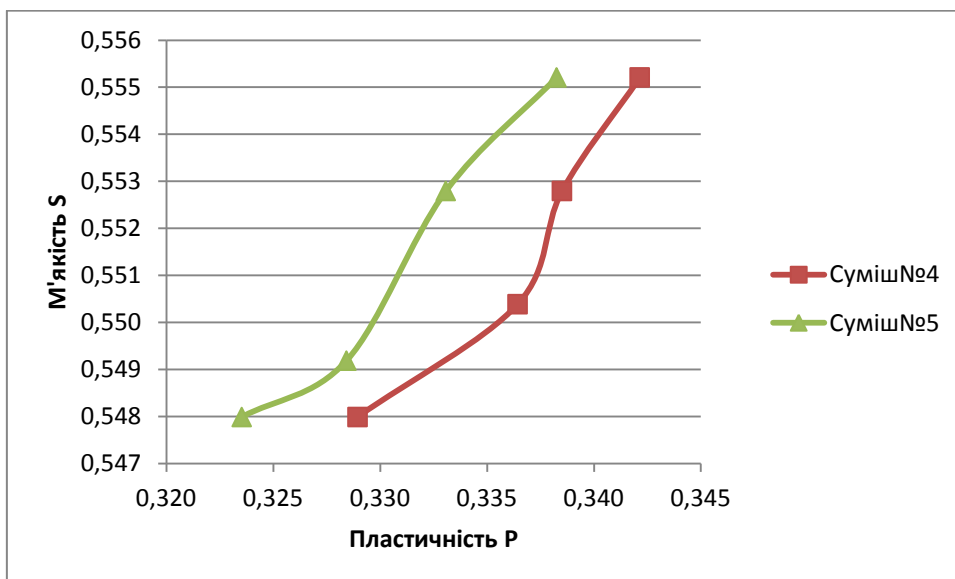


Рисунок 3.2 - Залежність м'якості від пластичності для Сумішей №4 та №5.

За рис.3.2 Видно що пластичність зростає зі зростанням м'якості матеріалів.

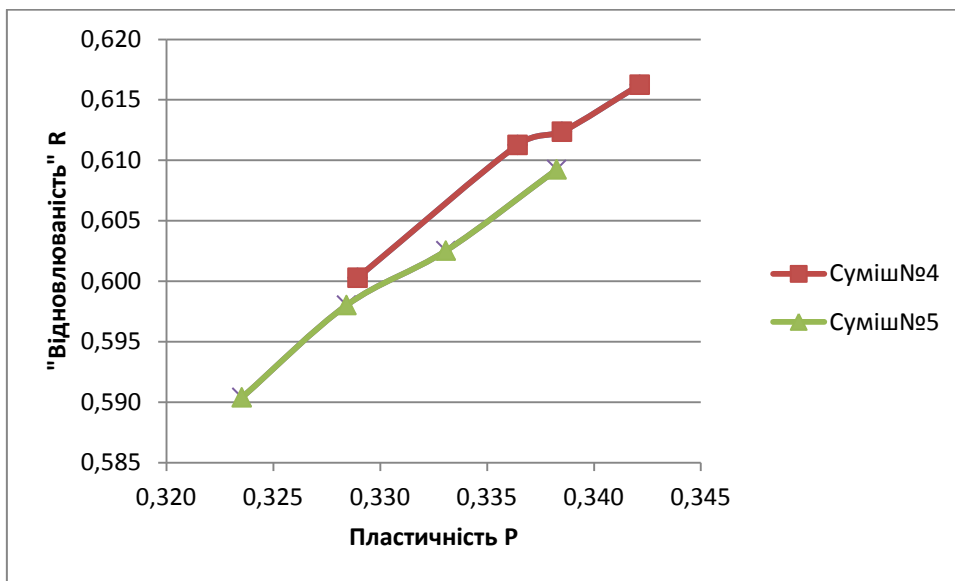


Рисунок 3.3 - Залежність «відновлюваності» від пластичності для Сумішей №4 та №5.

За рис.3.3 Видно що пластичність зростає зі зростанням «відновлюваності» матеріалів.

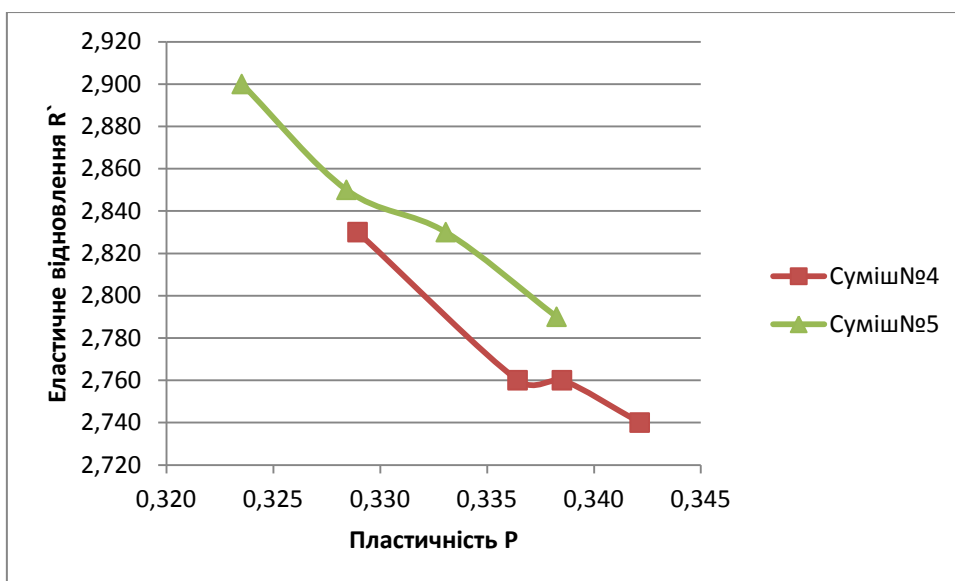


Рисунок 3.4 - Залежність еластичного відновлення від пластичності для Сумішей №4 та №5.

За рис.3.4 Видно що пластичність зростає зі зменшенням еластичного відновлення матеріалів.

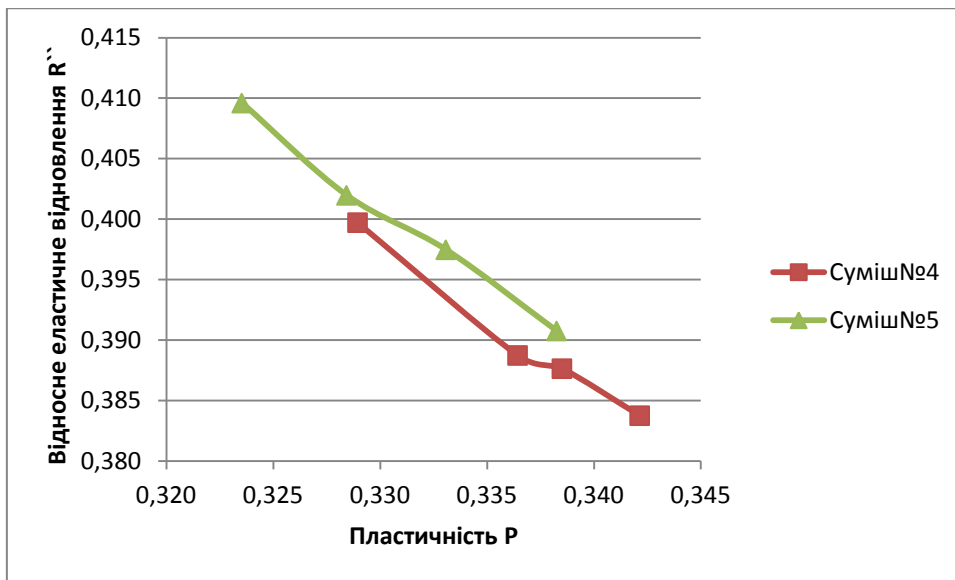


Рисунок 3.5 - Залежність відносного еластичного відновлення від пластичності для Сумішей №4 та №5.

За рис.3.5 Видно що пластичність зростає зі зменшенням відносного еластичного відновлення матеріалів.

Середнє арифметичне значень показників (P, S, R, R', R'') Суміші№4 та для Суміші№5 не переважає заданих розбіжностей, а отже ми можемо їх прийняти з результати випробувань, що відповідають ГОСТ 415, а саме:

– для Суміші№4:

Пластичність (P) = 0,337,

М'якість(S) = 0,552,

Відновлюваність R = 0,610,

Еластичне відновлення R' = 2,773 мм,

Відносне еластичне відновлення R'' = 0,390;

– для Суміші№5:

Пластичність (P) = 0,331,

М'якість(S) = 0,551,

Відновлюваність R = 0,600,

Еластичне відновлення R' = 2,843 мм,

Відносне еластичне відновлення R'' = 0,400.

3.5 Встановлення стійкості матеріалів до термічного старіння

Важливо, щоб ущільнювач сигнальної апаратури мав стійкість до термічного старіння, тож проводимо дослід сумішей на термічне старіння.

Експериментальні дані по Сумішах №4 та №5 визначення термічного старіння вказані у табл.3.12.

Таблиця 3.12 Залежність зміни характерного показника після старіння (S) від значень характерних показників до та після старіння

		a0	a1	S
Суміш №4	Зразок 1	0,195	0,3	53,84615
	Зразок 2	0,204	0,3	47,05882
	Зразок 3	0,207	0,3	44,92754
Середнє		0,202	0,3	48,61084
Суміш №5	Зразок 1	0,209	0,3	43,54067
	Зразок 2	0,211	0,3	42,18009
	Зразок 3	0,2052	0,3	46,31066
Середнє		0,2084	0,3	44,01047

A_0 - значення характерного показника до старіння,

A_1 - значення характерного показника після старіння,

S - зміна характерного показника після старіння.

Для Суміші №4:

Середнє значення характерного показника стійкості до кліматичного старіння по зміні кольору до старіння = 0,202.

Середнє значення характерного показника стійкості до кліматичного старіння по зміні кольору після старіння = 0,3.

Зміна характерного показника після старіння = 48,61.

Для Суміші №5:

Середнє значення характерного показника стійкості до кліматичного старіння по зміні кольору до старіння = 0,209.

Середнє значення характерного показника стійкості до кліматичного старіння по зміні кольору після старіння = 0,3.

Зміна характерного показника стійкості до кліматичного старіння по зміні кольору після старіння = 44,01.

3.6 Дослідження на стійкість до дії масла

Однією з важливих вимог для нашої композиції є маслостійкість.

За результат випробувань приймають середнє арифметичне значення відносної залишкової деформації всіх випробуваних зразків, що обчислюється з точністю до 0,1. Допустиме граничне відхилення від середнього значення $\pm 5\%$. Експериментальні дані наведено нижче в табл. 3.13.

Таблиця 3.13 - Залежність стійкості до дії масла від зміни маси і об'єму.

		m1	m2	m3	m4	$\Delta m, \%$	$\Delta v\%$	m3-m1	Відхилення m, %	Відхилення v, %
Суміш №4	Зразок 1	1,604	0,361	1,719	0,351	7,176	10,087	0,115	5,80	8,94
	Зразок 2	1,632	0,358	1,924	0,323	17,938	25,702	0,293	-4,96	-6,67
	Зразок 3	1,546	0,356	1,665	0,332	7,712	12,041	0,119	5,27	6,99
	Зразок 4	1,634	0,355	1,937	0,322	18,591	26,379	0,304	-5,61	-7,35
	Зразок 5	1,726	0,385	1,989	0,347	15,250	22,507	0,263	-2,27	-3,48
	Зразок 6	1,517	0,347	1,683	0,320	10,917	16,422	0,166	2,06	2,61
Суміш №5	Зразок 1	1,505	0,344	1,669	0,319	10,902	16,272	0,164	2,08	2,76
	Зразок 2	1,609	0,360	1,857	0,323	15,415	22,765	0,248	-2,44	-3,73
	Зразок 3	1,587	0,354	1,834	0,315	15,525	23,161	0,246	-2,55	-4,13
	Зразок 4	1,602	0,359	1,720	0,343	7,398	10,782	0,119	5,58	8,25
	Зразок 5	1,591	0,349	1,885	0,313	18,499	26,608	0,294	-5,52	-7,58
	Зразок 6	1,555	0,356	1,717	0,331	10,438	15,602	0,162	2,54	3,43

m1- маса зразку на металевому штирі на повітрі, г,

m2 - маса зразку на металевому штирі у дистильованій воді, г,

m3 - маса зразку на повітрі, г,

m4 - маса зразку у дистильованій воді, г,

Δm - зміна маси зразку, %,

Δv – зміна об'єму зразку, %.

Середнє значення зміни маси зразків для Суміші№4 = 12,93%, а середнє значення зміни об'єму зразків = 18,86%.

Середнє значення зміни маси зразків для Суміші№5 = 13,03%, а середнє значення зміни об'єму зразків = 19,20%.

За експериментальними даними можемо бачити, що дозволене відхилення кожної суміші не перебільшує $\pm 10\%$ від середньоарифметичного значення, тож, можна зробити висновок, що композиційні матеріали відповідають вимогам по ГОСТ 9.030.

3.7 Визначення відносної деформації стиснення 30% в маслі АМГ-10

Термостійкість при стисненні гум з БНК істотно залежить від умов випробування і складу гумової суміші[9], що ми і маємо на меті для перевірки. Експериментальні дані зведені в табл.3.14.

Таблиця 3.14 - Залежність відносної деформації стиснення 30% в маслі АМГ-10 від висоти зразків.

		h0	h1	h2	C	Відхилення
Суміш№4	Зразок 1	9,49	6,6	8,81	23,52941	3,95%
	Зразок 2	9,49	6,6	8,79	24,22145	1,13%
	Зразок 3	9,49	6,6	8,75	25,60554	-4,52%
	Зразок 4	9,49	6,6	8,76	25,25952	-3,11%
	Зразок 5	9,49	6,6	8,77	24,91349	-1,69%
						24,70588
Суміш№5	Зразок 1	9,49	6,6	8,82	23,18339	5,37%
	Зразок 2	9,49	6,6	8,79	24,22145	1,13%
	Зразок 3	9,49	6,6	8,77	24,91349	-1,69%
	Зразок 4	9,49	6,6	8,74	25,95156	-5,93%
	Зразок 5	9,49	6,6	8,79	24,22145	1,13%
						24,49827

C - відносна залишкова деформація стиснення, %,

h_0 - висота зразка до випробувань, мм,

h - висота зразка після «відпочинку», мм,

h_6 - висота обмежувача.

Для Суміші№5 середнє значення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення 30% в маслі АМГ-10 = 24,49%, що не перевищує норму (не більше 60). Але відхилення переважає допустиме граничне відхилення від середнього значення $\pm 5\%$ для двох зразків, отже даний композиційний матеріал не відповідає ГОСТ 9.029.

Для Суміші№4 середнє значення відносної залишкової деформації при статичній деформації стиснення 30% в маслі АМГ-10 = 24,70%, що не перевищує норму (не більше 60). Відхилення не переважає допустиме граничне відхилення від середнього значення $\pm 5\%$ для усіх зразків, отже даний композиційний матеріал відповідає ГОСТ 9.029.

3.8. Визначення займистості під впливом джерела запалювання

Визначення займистості під впливом джерела запалювання проводять за ГОСТ 28779-90 на зразках «Суміш№4».

Властивості зразків при випробуваннях оцінюють за такими трьома класами(ФН (ПГ). Полум'я. Горизонтальний зразок):

- клас ФН (ПГ) 1 -відсутність видимого полум'я під час випробувань;
- клас ФН (ПГ) 2 -полум'я гасне, не досягнувши другий відмітки (100 мм); при цьому вказують довжину зони прогорання (наприклад, ФН (ПГ) 2 - 70 мм);
- клас ФН (ПГ) 3 - полум'я досягає другий позначки 100 мм; при цьому вказують швидкість поширення полум'я (наприклад ФН (ПГ) 3 - 30 мм/хв).

Було випробувано 5 зразків Суміші№4. У всіх випадках було відсутнє видиме полум'я під час випробувань, отже, суміш можна віднести до класу ФН (ПГ) 1.

Було складено оптимізовану рецептуру суміші в табл.3.15.

Таблиця 3.15 - Композиція для отримання самозатухаючого композиційного матеріалу на основі бутадієн-нітрильного та хлоропренового каучуків.

Найменування матеріалу	Кількість, мас.ч.
Бутадієн-нітрильний каучук	100
Хлоропреновий каучук	100
Білила цинкові	10
Магnezія палена	5
Сірка	2,9
Альтакс	1,1
Неозон Д	2,9
Діафен ФП	2,1
Тіурам Д	0,2
Стеарин	2,1
ТВ П-803	156
ДБФ	42
Декабромдифенілоксид	6
Інтеркальований графіт	6

ВИСНОВОК

Було проведено 8 досліджень на різні властивості самозатухаючої композиції, і тільки суміш №4 повністю пройшла всі фізико-механічні дослідження, і дійсно відповідає заданим вимогам.

Також виконана головна мета роботи – зменшити час самозатухання.

Суміш має відмінні від усіх властивості: співвідношення бутадієн-нітрильного та хлоропренового каучуків рівне 100:100, антипірену декабромдифеніл оксиду взято 6 мас.ч., інтеркальованого графіту - 6 мас.ч..

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Робота була виконана у виробничій лабораторії науково-дослідного інституту «Еластик». Як видно з основної частини в процесі виконання науково-дослідної роботи мали місце шкідливі та небезпечні фактори. Передбачено використання електричної та механічної енергій.

Експериментальна частина виконана з урахуванням вимог охорони праці та пожежної безпеки.

Всі рішення прийняті в роботі, відповідають вимогам охорони праці та пожежної безпеки.

На основі аналізу шкідливих і небезпечних факторів розроблено заходи і засоби щодо забезпечення здорових, безпечних умов праці, пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях [53, 54].

4.1 Охорона праці

4.1.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів. Заходи з охорони праці

4.1.1.1 Повітря робочої зони

Температура внутрішніх поверхонь робочої зони (стіни, підлога, стеля), технологічного устаткування, навантажених поверхонь технологічного устаткування, захисних конструкцій не виходить більш ніж на 2 °С за межі оптимальних величин температури повітря для даної категорії робіт.

Згідно з ДСН 3.3.6.042-99 в приміщенні лабораторії була визначена категорія робіт за важкістю - середня [43].

Далі в таблиці 4.1 представлені санітарні норми допустимих та оптимальних значень параметрів мікроклімату лабораторії на підприємстві.

Таблиця 4.1 – Значення допустимих та оптимальних значень параметрів мікроклімату лабораторії на підприємстві

Період року	Температура, °С		Відносна вологість (%) на робочих місцях		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична
Холодний	22-24	16	60-40	55	0,1	0,2
Теплий	23-25	22	60-40	52	0,1	0,2

Коротка санітарна характеристика лабораторії наведена в таблиці 4.2.

Для попередження потрапляння парів розчинників у повітря робочої зони всі роботи з матеріалами виконуються у витяжній шафі, при переробці поліетилену продукти розкладу відводяться витяжною вентиляцією встановленою над екструдером. Також щодня провітрюється все приміщення через відкриті кватирки вікон. Місцева витяжна вентиляція здійснюється за допомогою витяжних зонтів з механічним спонуканням, передбачена тільки у виробничій лабораторії. Для визначення температури повітря в лабораторіях використовувався термометр метеорологічний скляний ТМ-6, відносну вологість вимірювали гігрометром сорбційного типу ГС-210, швидкість руху повітря – кататермометром.

Таблиця 4.2 – Коротка санітарна характеристика виробничих лабораторій

Назва виробничої дільниці	Шкідливі речовини, що виділяються, причини їх виділення	Група шкідливої речовини, характеристика шкідливої дії	ГДК шкідливої речовини у повітрі робочої зони, мг/м ³	Клас небезпечності шкідливої речовини	Засоби індивідуального захисту: тип, марка, ГОСТ	Засоби долікарняної допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони
Виробнича лабораторія	Формальдегід	Альдегід мурашиної кислоти. Виражена подразнююча, сенсibiliзуюча дія	0,5	2	ГОСТ 12.1.007-76	Вихід із зони отруєної атмосфери, інгаляція киснем. За потреби штучне дихання	Індикаторною трубкою
	Ацетальдегід	Альдегід оцтової кислоти. Загальна токсична дія	5,0	3			
	СО	Оксид. Загальна токсична дія	20,0	4			
	Оцтова кислота	Кислота. Загальна токсична дія	5,03	3			

4.1.1.2 Виробниче освітлення

Роботи в лабораторії за зоровими умовами відносяться до розряду IVa.

Для даної виробничої лабораторії обрано бокове двостороннє природне освітлення, а також штучне – комбіноване.

Обладнання для технічного контролю виробництва розташоване в приміщенні лабораторії з площею 20x48 м. Для освітлення такої площі недостатньо природного освітлення, тому воно доповнюється штучним. В приміщенні лабораторії передбачені наступні системи освітлення: робоче/чергове та аварійне. Напруга живильної мережі робочого і чергового освітлення 380/220 В, аварійного – 12 В [52].

Освітлення регламентується нормами ДБН В.2.5-28-06, що представлені в таблиці 4.3 [48].

Таблиця 4.3 – Норми параметрів освітлення

Характеристика роботи зору	Розряд роботи зору	Освітленість при штучному освітленні, лк		Природне бічне освітлення КЕО %	Суміщене при бічному освітленні e_n^{III} %
		Нормати в	фактичн е		
середньої точності	IVa	300÷500	480	1,2	0,9

Штучне освітлення в цеху здійснюється за допомогою газорозрядних ламп низького тиску.

Фактичне значення суміщеного освітлення складає 480 лк. Мінімальна освітленість робочої поверхні (300 ÷ 500) лк. Отже, освітленість в лабораторії задовольняє вимогам.

Для аварійного й евакуаційного освітлення передбачене застосування ламп розжарювання. Світильники аварійного освітлення під'єднані до мережі незалежної від мережі робочого освітлення. Контроль освітленості здійснюється люксометром типу Ю-116 не менше 1 разу в рік, а також після ремонту приміщень. Для підтримання освітлення на оптимальному рівні 4 рази на рік виконується очищення вікон та плафонів.

Яскравість вимірюється за допомогою фотометрів.

4.1.1.3 Захист від виробничого шуму і вібрації

В приміщенні лабораторії основними джерелами шуму з устаткування є: шум, обумовлений коливаннями деталей машин і їх взаємним переміщенням; стукіт в зазорах між деталями; шум, що виникає при роботі електродвигунів, редукторів.

Крім цього джерелами шуму є вентилятори загального дуття та охолодження електродвигунів, електроприводи обладнання [47].

В даній лабораторії також є джерела, що викликають вібрацію. До них відносяться габаритне устаткування і його вузли, які обертаються з великою швидкістю, такі як валки.

Відповідно до ДСН 3.3.6.0.37-99 допустимий рівень звуку в на постійних робочих місцях у виробничих приміщеннях та на території підприємств складає 80 дБА, а рівень шуму за даними практики складає 63 дБА, тобто в межах норми.

Для зменшення шкідливого впливу шуму передбачаються наступні заходи: внутрішні поверхні облицьовані звуковбирними матеріалами [44].

Пропонується також забезпечення персоналу засобами індивідуального захисту, такими як беруші.

Для зменшення шкідливого впливу вібрації використовуються вібропоглиначі коврики.

4.1.1.4 Теплове випромінювання

Основним джерелом теплового випромінювання в лабораторії є поверхня черв'ячного пресу та лабораторні валки. Температура зовнішніх стінок корпусу при переробці поліетилену складає 100°C, відповідно з ДСН 3.3.6.042 – 99 допустима температура в приміщенні в теплий період часу 13 – 23°C та в холодний 15 – 29°C [43].

При дотику до нагрітої поверхні корпусу працівник може отримати опік.

Для попередження нагріву навколишнього середовища від нагрітої поверхні пресу і одержання опіків при доторканні до неї, всі частини пресу, що піддаються нагріву, сховані в теплоізоляційні кожухи.

У якості індивідуальних засобів захисту для лаборантів передбачений спеціальний одяг із сукна (комбінезони) та рукавиці.

Інтегральна інтенсивність інфрачервоного опромінення від нагрітих поверхонь технологічних установок, освітлювальних приладів, інсоляції (сонячної радіації) на робочих місцях не перевищує, Вт/м²:

- при опроміненні поверхні тіла людини 50% і більше – 35;
- при опроміненні від 25 до 50% – 70;
- при опроміненні до 25% – 100 [52].

4.1.1.5 Електробезпека

Основними причинами ураження електричним струмом є:

- поява напруги на металевих конструктивних частинах електричного устаткування в результаті: пошкодження ізоляції струмоведучих частин; замикання фази електромережі на землю; падіння дроту, що знаходиться під напругою на конструктивні частини електроустаткування;

- виникнення напруги кроку на ділянці землі, де знаходиться людина.

Лабораторія за ступенем небезпеки ураження людей електричним струмом відноситься до класу підвищеної небезпеки, оскільки в лабораторії струмопровідна підлога [45].

В приміщенні лабораторії передбачено живлення електроустаткування від трифазної 4-х провідної електричної мережі змінного струму промислової частоти із глухозаземленою нейтраллю напругою 380/220 В.

Відповідно до ГОСТ 12.1.038-82 допустимі рівні напруг дотику (U_d) і струму, який проходить через тіло людини (I_n): при нормальному режимі роботи електрообладнання $U_d=2$ В, $I_n=0,3$ мА, при аварійному – відповідно 36 В і 6 мА.

Розрахуємо ці величини для неаварійного режиму при випадковому дотику персоналу до однієї фази, вказаної вище електричної мережі і для аварійного режиму при дотику персоналу до корпусу електрообладнання.

В обох випадках струм, який проходить через тіло людини, буде однаковий і рівний:

$$I_n = \frac{U_\phi \cdot 10^3}{R_n + R_0}$$

де $U_\phi = 220$ – фазна напруга, В;

$R_{л} = 2000$ – опір тіла людини, Ом;

$R_0 = 30$ – опір нейтралі заземлення, Ом.

$$I_{л} = \frac{220 \cdot 10^3}{2000 + 4} = 109,8 \text{ мА}$$

При цьому напруга дотику складе:

$$U_{\text{dot}} = I_{л} \cdot R_{л} = 0,1098 \cdot 2000 = 219,6 \text{ В}$$

Для забезпечення електробезпеки в лабораторії застосовують наступні заходи: занулення електроустаткування; захист електропроводки від механічних ушкоджень прокладкою проводів у металевих трубах; установка електроустаткування відповідно до умов навколишнього середовища, закриті пилонепроникні електродвигуни та світильники; захисне відключення електроустаткування; електрозахисні засоби: діелектричні рукавички, інструменти з ізолюючими рукоятками, покажчики напруги, подвійна ізоляція. Також, у відповідності з правилами захисту від статичної електрики відносна вологість в робочому приміщенні не нижче 50% (ГОСТ 12.1.005). Робочі місця повинні бути забезпечені гумовими килимками [54].

4.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

4.2.1 Атестація робочих місць

Карта умов праці на робочому місці виробничої лабораторії наведена у таблиці 4.4.

Відповідальний за заповнення карти Ісай Ю.О.;

Дата заповнення 11.04.2014.

Таблиця 4.4 – Карта умов праці

№	Фактори виробничого середовища	Норматив ГДР, ГДК	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактора X-балів	Тривалість за зміну, Т	Шкідливість фактична, (X _{факт}) балів
1	2	3	4	5	6	7
1	Шкідливі хім. речовини, мг/м ³					
	Ксилол (III)	50	≤ 10	1	0,2	0,2
	Оксид вуглецю (IV)	20	≤ 5	1	0,4	0,4
	Формальдегід (II)	0,5	≤ 0,1	1	0,4	0,4
	Оцтова кислота (III)	5	≤ 1	1	0,4	0,4
2	Пил поліетиленовий (III), мг/м ³	10	2	1	0,1	0,1
3	Мікроклімат у приміщенні:					
	температура повітря, °С	20-22	16-22	2	1	2
	швидкість руху повітря, м/с	0,1	0,1	2	1	2
	відносна вологість повітря, %	60-40	55-52	2	1	2
4	ІЧ - випромінювання, Вт/м ²	70	68	1	0,5	0,5

Продовження таблиці 4.4

1	2	3	4	5	6	7
5	Важкість праці: динамічна робота					
	- потужність зовнішньої роботи, Вт/год	90	90	1	1	1
	- за участю м'язів плечового поясу, Вт/год	35	40	2	1	2
	- робоча поза нахил тулуба до 30°, % часу	25-50	40	1	0,4	0,4
6	Напруженість праці: увага					
	- тривалість зосередження (% до тривалості зміни)	вище 75	95	1	1	1
	напруженість аналізаторних функцій	високо-точна	сер. точн.	1	1	1
	- зору (IV категорія)					

Робоче місце підлягає раціоналізації, тому що не виконуються вимоги щодо оптимального температурного режиму та режиму вологості, а також відсутня задовільна вентиляція лабораторії.

В першу чергу слід забезпечити приміщення примусовою вентиляцією, а також створити зручне робоче місце, роботу на якому можна виконувати сидячі. Для зменшення зорового навантаження необхідно забезпечити додаткове місцеве штучне освітлення безпосередньо на робочому місці.

$X_{\text{факт}} = 13,4$ балів, тобто виконуються роботи з особливо важкими та особливо шкідливими умовами праці. Розмір доплати до тарифної ставки – 24%.

4.2.2 Безпека проведення експериментальної частини НДР

При обслуговуванні екструдера особливу небезпеку, з точки зору технології, являє його висока температура. Для запобігання опіків при дотику, в зонах нагрівання передбачені захисні кожухи.

Лінія рукавної плівки складається з механізмів, що рухаються та обертаються. Привід екструдера, тягнучі та намотувальні валки. Потенційно можливо отримати травму при обслуговуванні цих механізмів. Для запобігання травмуванню людей рухомі частини (елементи передач, шківни, муфти, кінці валів, паси) в зонах робочих місць, до яких можливий доступ обслуговуючого персоналу і осіб, що працюють поблизу, обгороджуються металевими кожухами, передбачена аварійна зупинка обладнання.

4.2.3 Пожежна безпека

Приміщення лабораторії знаходиться в цеху виробництва, який є важкогорючою конструкцією, оскільки вона виконана із важкогорючих матеріалів та захищена облицюванням з негорючих матеріалів (силікатна цегла).

В лабораторії горючими елементами є пластикові двері, віконні рами і прорізи, покрівля, шаф, фарба на устаткуванні. Відповідно до СНиП 2.09.02-85 цех (в якому знаходиться лабораторія), який розглядається відноситься до категорії Г та II ступеня вогнестійкості. Протипожежні розриви при такій ступені вогнестійкості не нормуються.

Проводиться відповідний підбір будівельних матеріалів, розрахунок несучих конструкцій, елементів і будівель в цілому забезпечують міцність і стійкість не тільки в нормальних умовах, але й в умовах підвищеної температури, яка може виникнути при пожежі.

В лабораторії несучі елементи спроектовані негорючими з межею вогнестійкості в 1 годину.

Для гасіння виниклої пожежі передбачений внутрішній протипожежний водопровід. Первинні засоби пожежогасіння розташовані на стінах на висоті не більше 1,5 м від рівня підлоги і не менш 1,2 м від дверей. План евакуації

знаходиться в коридорі, на них позначено місце розташування вогнегасників та пожежних гідрантів. В приміщенні лабораторії наявні плани евакуації при пожежі.

Будівля, в якій знаходиться лабораторія, захищена від прямих ударів блискавки, електростатичної та електромагнітної індукції та від заносу високих потенціалів блискавковододами стрижневого типу.

Характеристика пожежної безпеки подана в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Показники пожежо- і вибухонебезпечності речовин та матеріалів. Класифікація виробництва пожежо- і вибухонебезпечності та влаштування блискавкозахисту

Лабораторія	Назва приміщення	Речовини, що застосовуються в роботі, ГОСТ	Агрегатний стан речовини в н. у.	Горючість, займистість	Показники пожежо- і вибухонебезпечності, °С			Межа заpalення		Засоби пожежогасіння	Категорія лабораторії за ОНТП 24-86	Клас приміщення /зони/ згідно з ПУЕ	Категорія об'єкта і тип зони захисту і влаштування блискавкозахисту згідно з БН 305-77
					Температура спалаху	Температура займання	Температура самозаймання	% об'ємних	мг/м ³				
		ПЕВГ	твердий	ГГ	-	300	400	-	-	Повітро-механічна піна, порошки	А	Клас 2	Зона А, категорія І

4.2.4 Аналіз небезпеки об'єкта, що проектується

Потенційними видами небезпеки при виконанні дослідження можуть бути пожежа, викид шкідливих речовин.

За масштабами потенційні аварії можна віднести до рівня А.

У разі виникнення пожежі потрібно відключити газ, електроприлади, витяжну вентиляцію і прибрати всі горючі речовини із зони вогню.

Необхідно вжити термінових заходів для ліквідації вогню, використовуючи вогнегасники, пісок або азбестову ковдру. У разі займання одягу необхідно накинути на потерпілого халат, азбестову ковдру, що знаходиться на видному і доступному місці.

При наданні допомоги спочатку треба усунути причину травми: відключити електромережу, погасити полум'я, видалити з рани осколки або речовину, що викликала опік, і т. д. Необхідно створити потерпілому умови для найзручнішого положення тіла і надати першу медичну допомогу.

При потраплянні кислот в очі їх необхідно негайно промити водою протягом 10 – 15 хв, потім, у разі потрапляння кислоти — 2-х %-вим розчином натрію гідрокарбонату. Після ретельного промивання очей потрібно звернутися до лікаря.

У разі отруєння викидами шкідливих речовин у повітря робочої зони потрібно негайно винести потерпілого на свіже повітря, забезпечити йому абсолютний спокій і викликати лікаря.

При ураженнях електрикою слід відключити силову електромережу і, користуючись дерев'яними чи пластмасовими предметами, звільнити потерпілого від контакту з електропроводкою. Необхідно забезпечити потерпілому повний спокій і привести його до притомності.

У разі зупинки дихання або серцебиття необхідно провести штучне дихання, непрямий масаж серця і не припиняти ці операції до повного відновлення функцій або до прибуття медичних працівників.

Оцінка хімічної обстановки на машинобудівному заводі

Вихідні дані:

- тип і кількість вилитої НХР: аміак $Q = 200$ т;
- бак обвалований, висота обвалування $H = 3$ м;
- місцевість закрита: на відстані 2 км від ХНО місто довжиною $L = 0,8$ км.

Метеоумови:

- температура повітря 0 °С;
- швидкість вітру $V = 2$ м/с;
- азимут вітру $\beta_B = 45^\circ$;
- СВСП – інверсія.

Машинобудівний завод розташований за азимутом $\beta_0 = 225^\circ$; кількість працівників – 800 осіб; забезпеченість протигазами типу ГП-5 – 100 %.

Завдання 1. Визначення параметрів та площі зони хімічного зараження

1. Визначаємо глибину прогнозованої зони хімічного зараження.

Розрахункова глибина Γ_p для закритої місцевості становить:

$$\Gamma_p = \frac{\Gamma_T \cdot K_B}{K_{CX}} - \Gamma_{3M} = \frac{15,9 \cdot 0,6}{2,35} - 0,6 = 3,5 \text{ км}$$

$$\Gamma_{3M} = L - \frac{L}{K_{3M}} = 0,8 - \frac{0,8}{3,5} = 0,6 \text{ км}$$

де Γ_T – табличне значення глибини зони; K_B – поправочний коефіцієнт на вітер; K_{CX} – коефіцієнт зменшення глибини поширення хмари НХР залежно від умов зберігання НХР; Γ_{3M} – зменшення глибини поширення хмари для закритої частини місцевості.

Порівнюємо розраховану глибину $\Gamma_p = 3,5$ км із граничною глибиною перенесення хмари НХР за 4 год $\Gamma_n = 40$ км. Найменше беремо за глибину прогнозованої зони зараження, тобто $\Gamma_{ПЗХЗ} = 3,5$ км.

2. Визначаємо ширину прогнозованої зони хімічного зараження за інверсії:

а) у кінці зони

$$\text{Ш}_{ПЗХЗ} = 0,2 \cdot \Gamma_{ПЗХЗ} = 0,2 \cdot 3,5 = 0,7 \text{ км};$$

б) у місці розташування машинобудівного заводу (на відстані $R_0 = 2$ км від місця аварії)

$$Ш_0 = 0,2 \cdot R_0 = 0,2 \cdot 2 = 0,4 \text{ км,}$$

тобто максимальну відстань, яку потрібно подолати у разі евакуації людей.

3. Визначаємо площу зони можливого хімічного зараження:

$$S_{\text{ЗМХЗ}} = 8,72 \cdot 10^{-3} \cdot \Gamma^2 \cdot \varphi = 8,72 \cdot 10^{-3} \cdot 3,5^2 \cdot 45 = 4,8 \text{ км}^2.$$

4. Визначаємо площу прогнозованої зони хімічного зараження:

$$S_{\text{ПЗХЗ}} = 0,5 \cdot \Gamma_{\text{ПЗХЗ}} \cdot Ш_{\text{ПЗХЗ}} = 0,5 \cdot 3,5 \cdot 0,7 = 1,2 \text{ км}^2.$$

Завдання 2. Визначення часу наближення хмари забрудненого повітря НХР до машинобудівного заводу

Час наближення хмари розраховуємо за формулою

$$t_{\text{набл}} = R_0 / W = 2/10 = 0,2 \cdot 60 = 12 \text{ хв,}$$

де R_0 – відстань від ХНО до ОГ, км; W – швидкість переміщення хмари за інверсії $V = 2$ м/с.

Завдання 3. Визначення часу уражальної дії НХР

Час уражальної дії НХР розраховуємо за таблицею:

$$t_{\text{ур}} = t_{\text{вип}} \cdot K = 76,3 \cdot 0,75 = 57,2 \text{ год,}$$

де $t_{\text{вип}}$ – час випаровування хімічної речовини, год.; K – поправочний коефіцієнт на швидкість вітру або розрахунком за формулою:

$$t_{\text{ур}} = \frac{h \cdot d}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} = \frac{2,8 \cdot 0,681}{0,025 \cdot 1 \cdot 1,3} = 63,3 \text{ год}$$

$$h = H - 0,2 = 3 - 0,2 = 2,8 \text{ м}$$

$$K_3 = \frac{V + 2}{3} = \frac{2 + 2}{3} = 1,3$$

Завдання 4. Визначення можливих утрат людей в осередку ураження (на машинобудівному заводі)

Враховуючи, що забезпеченість людей протигазами становить 100 %, за даними таблиці маємо:

а) у разі перебування людей у будівлях і простіших укриттях

$$B = 800 \cdot 0,03 = 24 \text{ особи};$$

б) у разі перебування людей на відкритій місцевості

$$B = 800 \cdot 0,1 = 80 \text{ осіб.}$$

Установлюємо структуру втрат:

– легкого ступеня: $80 \cdot 0,25 = 20$ осіб;

– середньої тяжкості: $80 \cdot 0,4 = 32$ особи;

– смертельного ураження: $80 \cdot 0,35 = 28$ осіб.

Таблиця 4.6 – Результати оцінювання хімічної обстановки на машинобудівному заводі

Джерело забруднення	Тип НХР кількість, т	Глибина ПЗХЗ, км	Ширина ПЗХЗ, км	Площа ПЗХЗ, км ²	Тривалість уражальної дії, год	Час наближення хмари НХР до об'єкта, хв	Втрати людей, структура втрат, осіб (на відкритій місцевості)
Зруйнований бак НХР на ХНО	Аміак 200	3,5	0,7	1,2	57,2	12	80, із них смертельні – 28 середні – 32 легкі – 20

ВИСНОВОК

Гумовиробничий завод може опинитися в зоні хімічного зараження ($R_0 < \Gamma_{ПЗХЗ}$, вітер з боку ХНО).

Хмара зараженого повітря наблизиться до заводу через 12 хв, що не дозволяє своєчасно вивести людей із зони зараження.

Тривалість дії уражального фактора НХР досить велика – понад 60 год.

Основні заходи щодо захисту людей:

- негайно оповістити виробничий персонал про загрозу хімічного зараження;
- терміново зупинити виробництво і укрити людей у сховищі на 30 год. Систему повітропостачання ввімкнути в режим «фільтровентиляції»;
- вести хімічну розвідку на об'єкті безперервно.

ВИСНОВКИ

В даній магістерській дисертації було досліджено вплив рецептурних та технологічних факторів на властивості самозатухаючого композиційного матеріалу на основі бутадієн-нітрильного і хлоропренового каучуків.

Вивчались роботи науково-дослідного інституту «Еластик», на основі яких було розроблено нові рецептури самозатухаючих композицій і досліджено їх практично.

Було експериментально знайдено що, при збільшенні в композиції масової частки бутадієн-нітрильного каучуку – умовна міцність суміші зростає, а також при введенні антипіренів найоптимальнішою масовою частиною декабромдифеніл оксиду та інтеркальованого графіту – 6 мас.ч, а найоптимальнішим співвідношенням каучуків є 100:100 мас.ч..

Така суміш повністю відповідає усім вимогам і ГОСТам, що були зазначені у роботі.

А найголовніше мета – звести час самозатухання виконано ідеально, так як композиція немає видимого полум'я при підпалюванні.

Все зроблено з дотриманням охорони праці та безпеки.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Наназашвили И.Х. Строительные материалы, изделия и конструкции : Справочник. / И.Х. Наназашвили. – М. : Высш.шк., 1990. – 495 с.
2. Тагер А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – 3-е изд., перераб. – М. : Химия, 1987. – 544 с.
3. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Под ред. Дика Дж. С. Пер. с англ. Под ред. Шершнева В.А. - СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
4. Прозоровская НВ. и др. / В кн.: Процессы и оборудование для изготовления резиновых смесей. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. С. 42-50.
5. Определение вязкости и пласто-эластических свойств [Электронный ресурс] - Режим доступа <http://www.press-release.ru/branches/chemistry/489968d0ef45e/>
6. Резино-технические материалы и их свойства [Электронный ресурс] - Режим доступа http://www.albatros-company.ru/materialy/rezina_056.html
7. Справочник химика, том VI Сырье и продукты промышленности органических веществ / [под ред. Никольского Б.Н.]
8. Резины, стойкие к старению [Электронный ресурс] - Режим доступа <http://fan-5.ru/entry/work-32129.php>
9. Гидравлические масла [Электронный ресурс] - Режим доступа <http://www.neft-nn.ru/stati/gidravlicheskie-masla/>
10. Справочник по пластическим массам: в 2 т. Т. 2. / [под ред. М. И. Гарбара и др.]. – М. : Госстройиздат, 1969. – 155 с.
11. Химические добавки к полимерам: справочник / под ред. И. П. Масловой. – М. : Химия, 1981. – 262 с.
12. Энциклопедия полимеров : в 3 т. / [под ред. В. А. Кабанова]. – М. : Сов. энцикл., Т. 2. – 1974. – 549 с.
13. Берлин, А. А. Упрочненные газонаполненные пластмассы / А. А. Берлин, Ф. А. Шутов. – М.: Химия, 1980. – 224 с.

14. Энциклопедия полимеров : в 3 т. / [под ред. В. А. Кабанова]. – М. : Сов. энцикл., Т. 3. – 1974. – 549 с.
15. Федтке М. Химические реакции полимеров: пер. с нем. – М.Химия, 1990 – 152.
16. Андриасян Ю.О., Попов А.А., Гюлбекиян А.Л., Корнев А.Е. Влияние термомеханохимических превращений диеновых эластомеров на некоторые характеристики резиновых смесей и резин на их основе. – Каучук и резина, 2002, №4. С. 18..
17. Справочник по пластическим массам. Изд. 2-е, пер. и доп. В двух томах. Т. 1 / Под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. – М. : Химия, 1975. – 448 с.
18. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе [Текст] / А.Ф. Николаев. – М. : Химия, 1966. – 768 с.
19. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 3. – М. : Советская энциклопедия, 1974. – 448 с.
20. Николаев А.Ф. Технология пластических масс [Текст] / А.Ф. Николаев. – Л. : Химия, 1977. – 368 с.
21. Колчев Б.З. К вопросу о классификации строительных материалов по воспламеняемости / Б.З. Колчев, В.С. Криворучко, Л.Г. Филин // Применение пластмасс в стр-ве и нар. хоз-ве : 3 Респ. науч.-техн. конф. : тез. докл. – Харьков, 1991. – С. 194 — 195.
22. ГОСТ 13808-79 Резина. Метод определения морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия.
23. ГОСТ 9.029-74 Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к старению под действием статической деформации сжатия.
24. ГОСТ 263-75 Резина. Метод определения твердости по Шору А.
25. ГОСТ 415-75 Каучуки и резиновые смеси. Метод определения пластоэластических свойств на пластометре.
26. ГОСТ 9.024-74 Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению.

27. ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.
28. ГОСТ 269-66 Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний.
29. ГОСТ 28779-90 Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения воспламеняемости под воздействием источника зажигания.
30. ГОСТ 9.030-74 Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред.
31. ЗАО «Каустик» // Химия и рынок. – 2000. – № 5. – с. 24.
32. Андриасян Ю.О., Попов А.А., Гюлбемян А.Л., Корнев А.Е., Федорова Г.А. Хлорсодержащие органические соединения в качестве модифицирующих добавок для эластомеров. – Каучук и резина. 2002. №6. С.44.
33. Пат. 10091 А Україна, ПОЛІМЕРНА КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ЕЛАСТИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ / Л. А. Мельник, Н. П. Вихирева, В. А. Соломаха. – № 93006720 ; заявл. 30.09.96 ; опубл. 05.11.99. Бюл. № 31. - 3 с.
34. Пат. 2476460 Российская Федерация, ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ / Р. Б. Тхакахов, Т. С. Кумыков, Э. Р. Тхакахов, Б. С. Карамурзов. – №2011107067/05 ; заявл. 24.02.11; опубл. 27.02.13. Бюл. № 2. - 3 с.
35. Пат. 94076250 Україна, Способ изготовления самозатухающего материала / Л. А. Мельник, Н. П. Вихирева. – № 93385460 ; заявл. 15.07.94 ; опубл. 15.09. 00. Бюл. № 4. - 3 с.
36. Патент 2163915 Ru, МПК7 С 08 L 27/06, С 09 К 11/08. Полимерная композиция / Колесников С.Е., Черемухин Г.С., Осипова Г.Ф. – № 99102660/04 ; Заявл. 09.02.1999 // ОАО «Старпласт» ; Опубл. 10.03.2001.
37. Патент 2177965 Ru, МПК7 С 08 L 27/06 Самозатухающая полимерная композиция / Христофоров А.И., Христофорова И.А., Пыленкова Е.Б. – №2000108424/04 ; Заявл. 04.04.2000 // Произв.-коммерч. фирма «ИНКОМПЕН», Владимир.гос.ун-т ; Опубл. 10.01.2002.

38. Пат. 4746516/05 Україна, Технологический регламент № 52-874-84 / Л. А. Мельник, Н. П. Вихирева, Л. И. Бердник, В. А. Соломаха. – № 2000105737; заявл. 19.07.89 ; опубл. 07.01.92. Бюл. №31. - 3 с.

39. Herstellung von polymeren Schaumen nach dem Walzenschmelzverfahren // Leder und Hautmarkt. – 1997. – № 24. – С. 34. – нем.

40. Полимерные материалы в строительстве [Текст] : пер.с нем. / Х. Гильдебранд. – М. : Стройиздат, 1969. – 272 с. : ил. – Библиогр.: с.250-252

41. Equistar UPS capacity with occidental deal // Mod. Plast. Int. – 1998. – 28, 5. – р. 12.

42. Scott Alex. European producers hope to ward off regulations // Chem. Week. – 2000. – 162, № 27. – р. 46 — 47.

43. ДСН 3.3.6.042–99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.

44. ДСН 3.3.6.037–99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.

45. ДСН 3.3.6.039–99. Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації.

46. Державний класифікатор надзвичайних ситуацій ДК19-2001.

47. Положення щодо розробки планів локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій. Наказ Державного комітету України з промислової безпеки, охорони праці та гірничого нагляду № 224 від 01.10.2007 р.

48. ДБН В.2.5-28-06 Інженерне обладнання будинків і споруд / Природне і штучне освітлення.

49. Наказ Міністерства України з питань надзвичайних ситуацій та у справах захисту населення від наслідків Чорнобильської катастрофи № 98 від 23.02.2006 р. «Про затвердження Методики ідентифікації потенційно небезпечних об'єктів».

50. Постанова Кабінету Міністрів України № 175 від 15.02.2002 р. «Методика оцінки збитків від наслідків надзвичайних ситуацій техногенного і природного характеру».

51. Постанова Кабінету Міністрів України № 956 від 11.07.2002 р. «Про ідентифікацію та декларування безпеки об'єктів підвищеної небезпеки».

52. Постанова Кабінету Міністрів України № 368 від 24.03.2004 р. «Про затвердження Порядку класифікації надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру за їх рівнями».
53. Дія населення у надзвичайних ситуаціях. РВЦ ЦО, Київ, 1997 р.
54. Безпека життєдіяльності. Метод. вказівки до виконання практ., інд. Робіт та ДКР. К.: КПІ. – 2007. – 120 с].
55. Справка по методам определения твердости [Электронный ресурс] - Режим доступа http://xn--e1aatjjidcc.xn--p1ai/soprovogdenie/spravka-po-metodam_opredeleniya_tverdosti/
56. Работнов Ю. Н. и др. / Сопротивление материалов, М., 1950;
57. Башкатов Т.В. и др. / Технология синтетических каучуков, 1987, 359 с.
58. Малышев А.И. и др. / Анализ резин, 1977, 233 с.
59. Башкатов Т.В. и др. / Технология синтетических каучуков, 1987, 359 с
60. Бергштейн Л.А. и др. / Лабораторный практикум по технологии резины, 1989, 249 с.
61. Гармонов И.В. и др. / Синтетический каучук, 1976, 753 с.
62. Шайдаков В.В. и др. / Свойства и испытания резин, 2002, 236 с.
63. Тагер А.А. и др. / Физикохимия полимеров, 1968, 545 с.
64. Барштейн Р.С. и др. / Пластификаторы для полимеров, М., 1962.
65. С.С. Олех, К.Д. Пыжова, Ю.В. Зубенко Стаття «Разработка рецептуры самозатухающего композиционного материала на основе бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучуков», 2015, Киев.

РЕЦЕПТУРА КОМПОЗИЦІЇ З ПІДВИЩЕНОЮ СТІЙКІСТЮ ДО ГОРІННЯ

Найменування матеріалу	На 100 масових частин каучуків
Бутадієн-нітрильний каучук	100
Хлоропреновий каучук	100
Білила цинкові	10
Магnezія палена	5
Сірка	2,9
Альтакс	1,1
Неозон Д	2,9
Діафен ФП	2,1
Тіурам Д	0,2
Стеарин	2,1
ТВ П-803	156
ДБФ	42
Декабромдифенілоксид	6
Інтеркальований графіт	6

ВІДПОВІДНІСТЬ ПОЗНАЧЕНЬ ГІДРАВЛІЧНИХ МАСЕЛ ПО ГОСТ 17479.3-85 І ПЕРЕДБАЧЕНИХ НОРМАТИВНОЮ ДОКУМЕНТАЦІЄЮ.

Позначення масла по ГОСТ 17479.3	Позначення, передбачене НД
МГ-5-Б	МГЕ-4А, ЛЗ-МГ-2
МГ-7-Б	МГ-7-Б, РМ
МГ-10-Б	МГ-10-Б, РМЦ
МГ-15-Б	АМГ-10
МГ-15-В	МГЕ-10А, ВМГЗ
МГ-22-А	АУ
МГ-22-Б	АУП
МГ-22-В	«Р»
МГ-32-А	«ЕШ»
МГ-32-В	«А», МГТ
МГ-46-В	МГЕ-46В
МГ-68-В	МГ-8А (М-8А)
МГ-100-Б	ГЖД-14с

ХАРАКТЕРИСТИКИ НИЗЬКОЗАСТИГАЮЧИХ ГІДРАВЛІЧНИХ МАСЕЛ
МГЕ-10А, ВМГЗ, АМГ-10.

Показники	МГЕ-10А	ВМГЗ	АМГ-10
Зовнішній вигляд	Прозора рідина світло-коричневого кольору	-	Прозора рідина червоного кольору
Колір, од. ЦНТ, не більше	-	1,0	-
Кінематична в'язкість, мм ² / с, при температурі:			
50°С, не менше	10,0	10,0	10,0
-40°С, не більше	-	1500	-
-50°С, не більше	1500	-	1250
Температура, °С:			
спалаху у відкритому тиглі, не нижче	96	135	93
застигання, не вище	-70	-60	-70
Кислотне число, мг КОН / г, не більше	0,4-0,7	-	0,03
Стабільність проти окислення, показники після окислення:			
кінематична в'язкість, мм ² / с, при температурі:			
50°С, не менше	-	-	9,8
-50°С, не більше	-	-	1500
кислотне число, мг КОН / г, не більше	-	-	0,08
зміна кислотного числа, мг КОН / г, не більше	0,15	-	-
масова частка осаду, %, не більше	Відсутність	0,05	Відсутність
Зміна маси гуми марки УИМ-1 після випробування в маслі, %	5,5-7,5	4-7,5	-
Індекс в'язкості, не менше	-	160	-
Щільність при 20°С, кг / м ³ , не більше	860	865	850

Примітка. Для всіх масел вміст механічних домішок та води – відсутність.[9]