

Общество с ограниченной ответственностью

«АБО»

ИНН 2225137495 ОГРН 1132225005263 от 21.03.2013 г.

Член СРО судебных экспертов «НП «Саморегулируемая организация судебных экспертов» на основании сертификата соответствия ОСЭ 2021/08-6111 от 06.09.2021 г.

тел. +79039476150 abo22.ru e-mail: info@abo22.ru

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТА № ХХХХХ-Б/24

Дата начала проведения исследования: 20.02.2024 г. Дата окончания проведения исследования: 26.02.2024 г.

Заказчик экспертизы: ООО «XXXXX».

Заключение составлено:

ФИО

Образование: Высшее, кандидат химических наук;

Диплом с отличием ОК № XXXX, квалификация инженер по специальности «Технология переработки пластических масс и эластомеров» XXXXXXXX г.; ФГБОУ ВПО «XXXXXXXXXXXXXXXXX технический университет им. XXXXXXXXXXXX;

Диплом магистра с отличием XXXXX XXXXXX по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология». Протокол № XXXXXXXXXXXXXX; ФГБОУ ВО «XXXXXXXXXXXXX технический университет им. И. И. Ползунова»;

Диплом кандидата химических наук. Серия КНД № XXXX. Приказ от XXXXXXXXXXXXXXX;

Свидетельство о прохождении стажировки ХХХХХХ по программе ДПО ΦГУП «Неметаллические композиционные материалы нового поколения». «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального центра «Курчатовский институт» №XXXXXX исследовательского XXXXXXX г.

Основание для проведения экспертизы: 7970-Б/24 от 12.02.2024 г.

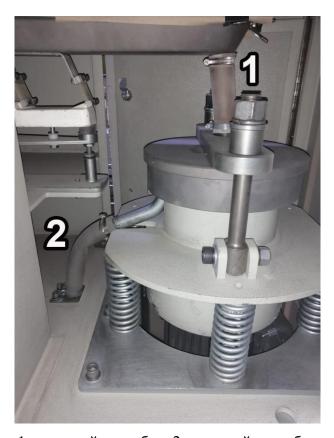
Цель исследования: выполнение научно-исследовательских работ (НИР) по исследованию химического состава полимерного материала, предоставляемого Заказчиком.

- 1. Исследование химического состава материала;
- 2. Анализ результатов проведенных исследований, подбор аналогов.

Наименование продукции: Образец патрубка светло-коричневого цвета (рисунок 1). Согласно пояснениям Заказчика, данный патрубок выполнен из каучука, применяется в горнодобывающей промышленности. С одной стороны по патрубку порода после дробления поступает в мельницу для измельчения, а снизу по аналогичному патрубку горная порода выводится из мельницы после измельчения (рисунок 2).



Рисунок 1 – Внешний вид образца, представленного на анализ



1 – верхний патрубок; 2 – нижний патрубок Рисунок 2 – Схема установки патрубков в мельнице

Методы испытаний:

- ГОСТ 15139-68 (СТ СЭВ 891-78) Пластмассы. Метод определения плотности (объемной массы);
 - ГОСТ 24888-81. Пластмассы, полимеры и синтетические смолы;
 - ГОСТ 32794-2014. Композиты полимерные. Термины и определения;
- ГОСТ ISO 4097-2017. Каучук этилен-пропилен-диеновый (EPDM). Методы оценки;
- ГОСТ 263-75 (СТ СЭВ 1198-78) Резина. Метод определения твердости по Шору А;
 - Методика определения растворимости полимеров / набухания эластомеров;
 - Методика определения элементного состава полимерных материалов;
 - Органолептический метод идентификации полимеров;
- ИК-спектрометрия анализ, основанный на использовании Фурьепреобразования инфракрасного спектра, в настоящее время является одним из наиболее широко применяемых методов идентификации полимеров. Испытания состоят в том, что поток инфракрасного излучения направляется на образец, где он частично поглощается, а частично проходит через материал. Получающийся инфракрасный спектр является таким же индивидуальным отражением полимера как отпечатки пальцев. Полученный спектр

сравнивается с известными эталонами для ранее исследованных материалов, что позволяет однозначно идентифицировать анализируемый полимер.

Количество образцов для испытаний: не менее 3 по каждому исследованию.

Приборы и оборудование:

- Комплект растворителей (не менее 10 разновидностей), колбы с обратным холодильником, газовая горелка;
 - Набор пикнометров объемом 5 и 10 см³;
 - ИК фурье-спектрометр Инфраспек ФСМ 2202;
 - Муфельная печь UNIT Programix ТХ 100;
 - Весы лабораторные Mettler-Toledo ME403T;
 - Твердомер по Шору А МТ 340 (ГОСТ 263-75);
- Весы аналитические BEL Engineering DA-224C с функцией гидростатического взвешивания.

1 Исследование химического состава материалов

На анализ представлен образец полимерного патрубка светло-коричневого цвета. Результаты исследования набухания в различных средах и предварительной оценки природы полимера по особенностям поведения в пламени представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты экспресс-анализа полимерного образца Заказчика

№ образца	Набухание	Поведение в пламени
1	Серная кислота, в горячей серной кислоте чернеет и разлагается; уксусная кислота (при нагревании); бензол; четыреххлористый углерод; хлористый метилен; толуол; ацетон; гексан (образец побелел); циклогексан (слабо); водный раствор аммиака 40%	Яркое пламя оранжевого цвета. Горит активно, пузырится, коптит. При извлечении из пламени горелки поддерживает активное горение. При затухании испускает белый дым с запахом парафина. Капля после затухания мягкая, жирная. Образец вблизи капли растрескивается

Элементный анализ показал наличие углерода, водорода и кислорода. Серы в образце не обнаружено, что свидетельствует о том, что данный эластомер не подвергался серной вулканизации.

Анализ ИК-спектра (рисунок 3) показал для образца наличие следующих полос поглощения: интенсивные при 2919, 2850, 1474, 1379, 715 см $^{-1}$, характерные для полиэтилена. Четкие средней интенсивности 2956, 1169, 1000, 971, 843 см $^{-1}$, слабые в области 1330-770 см $^{-1}$, характерные для полипропилена.

Полученный спектр согласуется с базой данных как polypropylene and poly(ethylene-co-propylene).

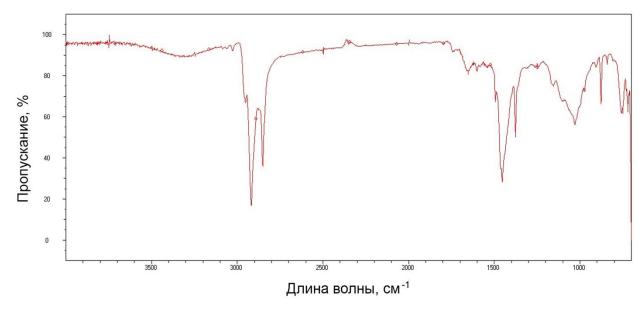


Рисунок 3 – ИК-спектр полимерного образца

При термической обработке образца в муфельной печи при температурах 600, 800 и 1000 °C обнаружен минеральный наполнитель красно-бурого цвета в количестве 0,635% (масс.) (рисунок 4). Это минеральный пигмент железный сурик (охра железная, железистая охра, Fe_2O_3), имеющий насыщенный коричнево-красный цвет. Вводится в композицию для придания светло-коричневой окраски.



Рисунок 4 — Внешний вид остатка после отжига связующего полимерного материала в муфельной печи

Анализ плотности изучаемого материала показал значение $0,9164 \text{ г/см}^3$.

Анализ твердости изучаемого материала по Шору А показал значение 70-71 усл.

ед.

2 Анализ результатов проведенных исследований, подбор аналогов

Сопоставляя данные, полученные при исследовании представленного образца органолептическим методом, определения набухания, элементного состава, плотности, твердости, а также ИК-спектрометрии можно сделать выводы, что представленный образец патрубка выполнен из эластомера на основе этилен-пропиленового каучука (ЕРМ, ЕРDМ, СКЭП, СКЭПТ).

Этиленпропиленовые каучуки делятся на две основные группы – двойные этиленпропиленовые каучуки (СКЭП, EPM) и тройные этиленпропиленовые каучуки (СКЭПТ, EPDM).

СКЭП получаются растворной полимеризацией в присутствии комплексных катализаторов, состоящих из алкилпроизводных алюминия и галогенпроизводных ванадия (катализаторы Циглера-Натта). Полимеризация может производиться в алифатических растворителях или в среде жидкого пропилена.

СКЭП является насыщенным полимером, отсутствие двойных связей придает этому каучуку ряд положительных свойств, но не позволяет вулканизовать его серными вулканизующими системами.

В сополимерах не наблюдается регулярного чередования звеньев этилена и пропилена. Молекулярные цепи могут содержать короткие блоки (по 8-12 мономерных звеньев) этилена и пропилена.

Образование больших блоков из этиленовых групп может вызвать частичную кристаллизацию, отрицательно влияющую на эластичные свойства резин. Образование больших блоков из пропиленовых групп ухудшает механические и эластические свойства вулканизатов. Молярная концентрация звеньев пропилена составляет в макромолекулах 20-60 % (чаще всего 25-40 %). Различают каучуки с низким (около 30 %), средним (около 40 %) и высоким (около 50 %) содержанием пропилена. Сополимеры с большим, чем 60 % или меньшим, чем 20 % количеством пропилена относятся к термопластам, так как из-за кристаллизации не проявляют эластических свойств.

Для придания каучуку способности к серной вулканизации при сополимеризации этилена и пропилена вводится третий мономер — диен с несопряженными двойными связями. В процессе полимеризации несопряженные диены, как правило, расходуют одну двойную связь, при этом образуются полимеры с полностью насыщенной основной цепью и непредельностью в боковых цепях. Количество третьего мономера составляет 0,3 до 10% (мол.).

С увеличением содержания непредельности в полимере возрастает скорость вулканизации и прочность вулканизатов.

Вулканизация СКЭПов из-за отсутствия в их молекулярных цепях двойных связей осуществляется органическими пероксидами, из которых наиболее целесообразно использовать пероксид дикумила и пероксид дитретбутила в количестве 3,0 – 10,0 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

Тройные сополимеры СКЭПТ вулканизуют серой в присутствии высокоактивных ускорителей классов тиурамов, тиазолов, ультраускорителей и активаторов - цинковых белил и стеарина.

Свойства вулканизатов и их применение

Ненаполненные СКЭП и СКЭПТ имеют низкие механические свойства (прочность при растяжении 2-3 МПа), поэтому необходимо введение усиливающих наполнителей. В хорошо подобранных рецептурах вулканизаты на основе СКЭПТ, наполненные техническим углеродом, имеют высокую прочность (условная прочность при растяжении до 28 МПа; относительное удлинение при разрыве до 700 %), удовлетворительные динамические, износостойкие, диэлектрические характеристики, радиационную и морозостойкость. СКЭП и СКЭПТ устойчивы к озонному и тепловому старению, действию агрессивных сред (кислот и щелочей), стойки к набуханию в воде и имеют отличные диэлектрические свойства.

Готовые резиновые изделия имеют также отличную стойкость к неорганическим или высокополярным жидкостям. Свойства резины на основе данного вида каучука не изменяются после выдерживания ее в течение 15 суток при 25°C в 75%-ной и 90%-ной серой кислоте и в 30%-ной азотной кислоте.

Вулканизаты на основе СКЭП обладают низкой стойкостью к алифатическим, ароматическим, хлорсодержащим углеводородам и неполярным растворителям, обладают неудовлетворительной совместимостью с большинством масел, бензином, керосином.

Существенным недостатком резин на основе СКЭП является их малая прочность связи с металлами и тканями.

Альтернативным материалом для изготовления патрубков может быть резина на основе силоксанового каучука.

Силоксановый эластомер (силоксановая резина, силиконовая резина) — это материал на основе метилвинилсилоксанового каучука (силикона) (рисунок 5).

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ H_{3}C - Si \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ I \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ I \\ CH_{3} \\ \end{array}$$

Рисунок 5 – Фрагмент структуры силикона

Силиконовый эластомер предназначен для изготовления конструктивных элементов герметизирующего, прокладочного и конструкционного материала при изготовлении различного рода термостойких, маслобензиностойких прокладок, сальников, диафрагм для узлов и изделий, работающих в условиях агрессивных сред при резких и больших перепадах температур (от -68 °C до +350°C.). Обладает повышенной износостойкостью, сопротивлению к разрыву, трещиностойкостью, высокой гидрофобной способностью, устойчив к морской воде. Материал обладает большой радиационной стойкостью, не разрушается и не накапливает радиацию, способен выдерживать нагрузки под большим давлением.

Технологические возможности определяются использованием технологии литья и прессования с последующей полимеризацией при низких температурах. Время и температура полимеризации (вулканизации) устанавливается подбором рецептур для конкретных видов производства.

Изготавливается различной цветовой гаммы; цвет поставляемого материала согласовывается с потребителем.

Основные свойства приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные характеристики силиконового эластомера

Показатель	Значение
Плотность, г/см ³	1,25 - 1,40
Пластичность, ед	Не менее 0,50
Условная прочность при растяжении, МПа	Не менее 5,0
Относительное удлинение при разрыве, %	Не менее 150 - 250
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	Не более 10,0
Твёрдость, ед. Шор А	55-85

выводы

1 Исходя из полученных данных, можно прийти к выводу, что образец выполнен из эластомера на основе этилен-пропиленового каучука (СКЭП, ЕРМ), вулканизированного органическими пероксидами. Содержание пропиленовых звеньев составляет 25-40 %. Также в составе присутствует минеральный наполнитель железный сурик (0,635 масс. %), который придает изделию светло-коричневый цвет;

- 2 Подобрать аналогичный патрубок отечественного производства не представляется возможным, т.к. большинство производителей перешли на тройные этиленпропиленовые каучуки (СКЭПТ, EPDM), вулканизируемые серой;
- 3 В качестве альтернативного материала можно использовать патрубки требуемого размера на основе силоксанового каучука твердостью по Шору А не ниже 65 и остаточному удлинению при разрыве не менее 200 %.



Приложения

Приложение 1. Копии документов об образовании эксперта