УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

УДК 678.046.9

ЛЕБЕДІНА ТЕТЯНА ПАВЛІВНА

ЗАСТОСУВАННЯ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ СПОЛУК В ПРОТЕКТОРНИХ ГУМАХ З КРЕМНЕКИСЛОТНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ПРАЦЕЗДАТНОСТІ ВЕЛИКОГАБАРИТНИХ ШИН

Спеціальність 02,00.06 — Хімія високомолекулярних сполук

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дніпропетровськ — 1994 р.

Дисертацією є рукопис
Робота виконана в Державному науково-дослідному інституті великогабаритних шин (Держ НДІ ВГШ)

Науковий керівник : професор, доктор технічних наук

Богуславський Давід Борисович

Науковий консультант : кандидат технічних наук
Снігур Світлана Олексійовна

Офіційні опоненти : професор, доктор технічних наук
Онищенко Зоя Василівна

кандидат технічних наук
Бойко Валентина Володимирівна

Провідне підприємство - Арендне підприємство «Дніпрошина»

Захист відбудеться «17» листопада 1994 р о 14 годині в 220 аудиторії на засіданні спеціалізованої вченої ради , шифр Д 03.05.02 Українського Державного хіміко - технологічного університету , м.Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Українського Державного хіміко-технологічного університету, м. Дніпропетровськ,пр.Гагаріна,8.

Автореферат розісланий «14» жовтня 1994 р

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради к.х.н. Дубіна В.Л.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Підвищення строка служби кар'єрних великогабаритних автомобільних шин (ВГШ) є важливою народногосподарчою задачою в зв'язку з великим обсягом транспортних та технологічних робіт в кар'єрах відкритого типу. Однією з основних вимог , що ставляться до ВГШ, є високий опір протектора локальним механічним впливам (проколам , порізам , роздиру). Аналіз наявних літературних джерел та експериментальних даних , одержаних при експлуатації кар'єрних великогабаритних шин, показав, що для підвищення їх працездатності ефективним є застосування технічного вуглецю з високопосилюючим кремнекислотним наповнювачем. Однак , поруч з підвищенням опору локальним механічним впливам , застосування кремнекислотних наповнювачів, особливо в великих кількостях(більш ніж10 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку) приводить до зниження технологічних властивостей гумових сумішей та ряду фізико - механічних показників вулканізатів, таких як модуль при 300% подовження, умовна міцність , а також до погіршення теплотворення.

Одним із засобів підвищення ефективності кремнекислотних наповнювачів є збільшення міжфазової дії на кордоні каучук - кремнезем , яке досягається внаслідок застосування у рецептурі гум малих додатків спеціальних сполук , що називаються промоторами посилення. Закордонними фірмами набуто значного досвіду по застосуванню промоторів посилення. Доведено , що найбільш ефективними промоторами є біфункціональні кремнійорганічні сполуки , які мають у своєму складі сірку (Si 69 та продукти на його основі). Сполуки , аналогічні Si 69 , вітчизняною промисловістю не виробляються. Тому створення вітчизняних промоторів посилення для гумових сумішей з кремнекислотним наповнювачем є важливою та своєчасною задачею.

У даній роботі показана можливість підвищення опору зносу та локальним механічним впливам протекторних гум кар'єрних шин при збереженні упруго-міцнівних показників та теплотворення в готових виробах шляхом застосування високопосилюючих кремнекислотних наповнювачів разом з біфункціональними кремнійорганічними сполуками.

Рішення цієї проблеми є вельми актуальним, враховуючи, що механічні ушкодження шин в кар'єрах та їх недостатня зносостійкість- основні причини виходу шин з експлуатації.

Мета роботи. Дослідження біфункціональних кремнійорганічних сполук, які можуть бути здобуті з вітчизняної сировини , як промоторів

посилення вуглеводних еластомерів кремнекислотними наповнювачами. Вивчення їх впливу на взаємодію між еластомерною матрицею та кремнекислотним наповнювачем.

Вибір ефективного промотора посилення , промислове виробництво якого може бути здійснене на Україні.

Створення протекторних гум, які характеризуються підвищеним опіром зносу та локальним механічним впливам , що забезпечує зростання пробігу великогабаритних шин.

Дослідження технологічних та технічних можливостей систем , що містять кремнійорганічний промотор посилення з вінільними та етоксігрупами та новий вітчизняний високопосилюючий кремнекислотний наповнювач (ВКН) , який є аналогом імпортного кремнекислотного наповнювача Ultrasil VN3 фірми Degussa.

До захисту запропоновано:

- основні закономірності застосування біфункціональних кремнійорганічних сполук з вінільними та етоксігрупами як промоторів посилення еластомерів загального призначення кремнекислотним наповнювачем ;
- результати досліджень по створенню рецептури та технології виготовлення протекторних гум для великогабаритних шин на основі натурального та синтетичного поліізопренових каучуків , що містят ь кремнекислотний наповнювач та кремнійорганічний промотор посилення ;
- можливий механізм взаємодії між кремнійорганічним промотором посилення з еластомерною матрицею та кремнекислотним наповнювачем ;
- основні закономірності застосування нового вітчизняного високо посилюючого кремнекислотного наповнювача замість імпортного Ultrasil VN-3 та систем на його основі з кремнійорганічними промоторами посилення , які містять в своєму складі вінільні та етоксігрупи ;
- результати промислових випробовувань рецептур протекторних гумових сумішей із збільшеним вмістом високопосилюючого кремнекислотного наповнювача та промотором посилення вінілетоксісилоксаном.

Наукова новизна. Вперше досліджено ряд нових біфункціональних кремнійорганічних сполук з вінільними та метакрильними групами в поєднанні з етоксі-чи ацетоксі-групами , як промотори посилення вуглеводних еластомерів загального призначення кремнекислотними напов-

нювачами. Обрано ефективного промотора посилення , що являє собою вінілетоксісилоксан.

Вперше розроблена протекторна гума для великогабариних шин на основі 100% синтетичного поліізопренового каучуку зі збільшеним вмістом кремнекислотного наповнювача та промотором посилення, що одержані на базі вітчизняної сировини. Розроблена протекторна гума характеризується підвищенним опором зносу та локальним механічним впливам, забезпечує збільшення ходимості великогабаритних кар'єрних авто мобільних шин на 15 %.

Запропоновано можливий механізм дії деяких найбільш ефективних біфункціональних кремнійорганічних промоторів посилення з кремнекислотним наповнювачем та еластомерною матрицею, за допомогою якого були сформульовані початкові вимоги для синтезу нових типів промоторів посилення.

Виведені математичні залежності упруго - міцнівних показників та зносу від кількості високопосилюючого кремнекислотного наповнювача та кремнійорганічного промотора посилення.

Вперше досліджено системи, які містять новий вітчизняний високопо силюючий кремнекислотний наповнювач , що являє собою рівноцінний аналог імпортного кремнекислотного наповнювача Ultrasil VN-3 фірми Degussa , а також кремнійорганічний промотор посилення з вінільними та етоксігрупами.

Практична цінність роботи. Розроблені принципи побудови рецептур протекторних гумових сумішей на основі натурального та сінтетичного ізопренових каучуків із збільшеним вмістом високопосилюючого кремнекислотного наповнювача та кремнійорганічним промотором посилення на основі вінілетоксісилоксана. Створені промислові рецептури протекторних гум для великогабаритних шин , які поряд з необхідними міцнівними показниками мають підвищений опір зносу та локальним механічним ушкодженням (порізам, проколам, роздиру).

Розроблені рецептури протекторних гумових сумішей використані при виготовленні дослідних партій ВГШ розміру 21.00-33.

Експлуатаційні випробовування дослідних великогабаритних шин з протектором на основі розробленої рецептури свідчать , що є можливість підвищити зносостійкість протектора на 15 - 20%, зменшити вихід шин з експлуатації за дефектами «порізи, проколи та викришування» на 30 - 35% , що дозволить підвищити загальний пробіг великогабаритних шин в середньому на 15%.

Очікуваний економічний ефект при використанні розробленої рецеп-

тури протекторних гум складає 3,9 млрд. крб на 1000 покришок.

Апробація роботи. Результати роботи , які викладені в дисертації , докладались , обговорювались та отримали позитивну оцінку на Всесоюзних науково - технічних конференціях у м.Москві (1993 р, 1989 р), м.Тбілісі(1990р), м.Новочебоксарську (1988р), Республіканській конференції у м.Києві (1985) , обласній науково - технічній конференції «Еластомер-87» у м. Дніпропетровську (1987р).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 наукових праць, одержано 3 авторських свідотцтва.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу , огляду літератури , опису об'єктів та методів дослідження, експериментальної частини, що вміщує шість розділів , заключної частини, додатків та списка літератури, що вміщує 165 звернень до робіт вітчизняних та закордонних авторів. Робота викладена на - сторінках машинописного тексту , вміщує 28 малюнків , 66 таблиць.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛ ІДЖЕННЯ.

Об'єктами дослідження вперше в складі гум, що містять кремнекислотний наповнювач , стали біфункціональні кремнійорганічні сполуки (КОС), які виробляються промисловістю (з ряду силанів та силоксанів), а також такі , що були синтезовані цілеспрямовано. Перелік найбільш ефективних КОС представлено в табл.1.

Для вивчення впливу КОС на посилюючі властивості кремнекислотного наповнювача та вибору ефективного промотора посилення були обрані модельні гуми на основі синтетичного ізопренового каучуку СКІ-3 , що містили 50 мас.ч. кремнекислотного наповнювача. За еталон порівняння ужито триетоксісилілпропілтетрасульфід - продукт Si 69 , який рекомендовано фірмою Degussa , як промотор посилення вуглеводних еластомерів кремнекислотними наповнювачами.

Подальші дослідження проводились в рецептурі протекторних гум на основі натурального та синтетичного ізопренових каучуків.

Ефективність дії КОС на посилюючі властивості кремнекислотних наповнювачів та взаємодію їх з вуглеводною еластомерною матрицею оцінювали по впливу їх на технологічні параметри гумових сумішей та фізико - механічні показники вулканізатів (умовна напруга при подовженні 300% , міцність , опір роздиру та зносу).

Для пояснення механізму взаємодії КОС з кремнекислотним наповнювачем та вуглеводною матрицею застосовували методи ІЧ - спект-

Таблиця 1.

Кремнійорганічні сполуки , досліджені в роботі

Хімічна назва	Формула	Код сполуки	Молекулярна маса	кг/м^3
γ -амінопропілтристоксісилан	$NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Si(OC_2H_5)_3$	АМГ- 9	221	
2-оксі-1-метакрилат-3-амінопропілтриетоксісиланпропан	$CH_2{=}C(CH_3)\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Si(OC_2H_5)_3$	КОСФ-1	363	1010
(3-метакрилоксіпропіл) діметилацетоксісилан	$CH_2{=}C(CH_3)\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}CH_3$	КОС-5	244	918
(3-метакрилоксіпропіл) метилдіацетоксісилан	$CH_2{=}C(CH_3)\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Si(CH_3)(O\text{-}C(=O)\text{-}CH_3)\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}CH_3$	КОС-6	288	940
(3-метакрилоксіпропіл) триацетоксісилан	$CH_2{=}C(CH_3)\text{-}C(=O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Si(OCOCH_3)_3$	КОС-7	332	969
оліговінілетоксісилоксан	$C_2H_5\text{-}[O\text{-}Si(CH_3)(CH{=}CH_2)]_n\text{-}OC_2H_5$ n=2 – 4	віналан	246 -- 418	914
Біс(триетоксісиліл-пропіл)тетрасульфід	$(C_2H_5O)_3Si\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Si\text{-}(OC_2H_5)_3$	Si69	538	1086
Тетраетоксісилан	$(C_2H_5O)_4Si$	ТЕОС	208	985

троскопічного аналізу , набухання та елементного аналізу.

Гумові суміші виготовляли на стандартному устаткуванні.Властивості визначали відповідно діючих державних стандартів та технічних умов.

Для визначення залежності фізико - механічних показників , опору локальним механічним впливам, роздиру та зносу від кількості кремнекислотного наповнювача та промотора посилення застосовані методи математичної обробки результатів.

Умовні позначення.

f_{300} - умовна напруга при подовженні 300%
f_p - умовна міцність при розтягненні
$n_в$ - кількість шин , що вибули з експлуатації
$I_{ср}$ - середня інтенсивність зносу
$L_{від}$ - відносне подовження
ОР - опір роздиру
n - кількість шин у партії
$S_{ср}$ - середній пробіг
$З_в$ - стирання по Піко

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ СПОЛУК В ЕЛАСТОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЯХ З КРЕМНЕКИСЛОТНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ.

Для попереднього дослідження ефективності кремнійорганічних сполук, як промоторів посилення еластомерів кремнекислотними наповнювачами , були застосовані модельні гуми , що описані раніше.

Результати дослідження впливу найбільш ефективних КОС на властивості модельних гум на основі СКІ-3 приведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Вплив КОС на властивості модельних гум на основі 100 мас.ч. СКІ-3

Показники	Без КОС	3,0 мас. ч. КОС					
		Si69	КОСФ-1	КОС-7	Віна-лан	ТЕОС	Віно-ксіл
В'язкість, МБ1+4(100°С),од	108	82	58	93	52	75	60
Опір передчасній вулканізації по Муні,Т=130°С, T_5, хвил.	8,0	5,2	7,8	12,8	9,6	8,4	9,2
f_{300},МПа	6,4	12,6	7,6	4,2	8,6	6,3	8,1
f_p, МПа	23,9	23,4	27,2	22,2	27,5	21,3	27,8
$L_{від}$,%	625	420	590	680	610	600	620
ОР,кН/м	81	87	128	130	135	78	134
Кількість гелю,%	42,4	60,1	58,2	40,1	50,8	38,9	50,6

Аналіз даних показує, що спільне застосування кремнекислотного наповнювача типу Ultrasil VN-3 з дослідженими кремнійорганічними сполуками дозволяє значно поліпшити технологічність гумових сумішей та підвищити ряд фізико - механічних показників вулканізатів (модуль при подовженні 300% , міцність , опір роздиру). Окрім того видно , що на ефективність промотируючої дії кремнійорганічних сполук значний вплив має їх хімічна побудова та кількість функціональних груп. Так , широко рекламований фірмою Degussa продукт Si 69, дозволяє знизити в'язкість гумових сумішей з кремнекислотним наповнювачем та підвищити фізико - механічні показники , але при цьому різко погіршується опір передчасній вулканізації, що значно погіршує технологічність гумових сумішей і робить неможливою їх переробку на устаткуванні при високих температурах без застосування дорогоцінних спеціальних сполук.

Застосування (3 – метакрилоксіпропіл)алкилацетоксісиланів (КОС-5, КОС-6, КОС-7) дозволяє понизити в'язкість гумових сумішей з кремнекислотним наповнювачем , значно підвищити опір передчасній вулканізації та опір вулканізатів роздиру при одночасному зниженні рівня теплотворення. При цьому встановлено , що промотируючий ефект зростає з підвищенням кількості ацетоксігруп з 1 до 3 (мал.1)

Мал.1
Вплив кількості ацетоксігруп на властивості модельних гум на основі СКІ - 3.

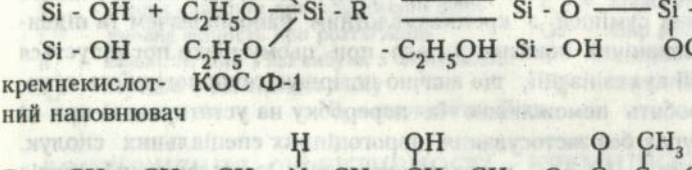
1 - опір роздиру
2 - теплотворення при E=16%
3 - в'язкість
4 - умовна напруга при подовженні 300% (f_{300})

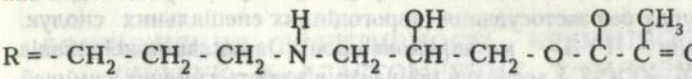
Значним недоліком цього типу КОС є, на відміну від Si69, різке уповільнювання швидкості вулканізації та, як наслідок, зниження умовної напруги при подовженні 300%, що може бути пояснено підвищенням кислотності середовища за рахунок відносного зростання концентрації уксусної кислоти, утворення якої можливо внаслідок наявності води в реакційній системі. Цього недоліка позбавлена спеціально синтезована сполука КОС Ф-1 з етоксігрупами, при гидролізі яких утворюється етиловий спирт, що не впливає на швидкість вулканізації.

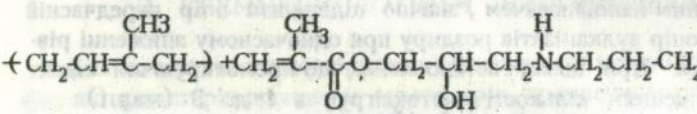
Дослідження природи та характеру функціональних груп дозволило

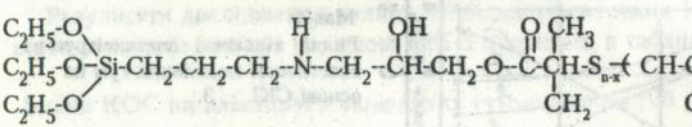
запропонувати механізм взаємодії КОС Ф-1 з кремнекислотним наповнювачем в еластомерній матриці.

Методами ІЧ - спектроскопії, набухання та релаксації показана принципова можливість утворення зв'язків між кремнекислотним наповнювачем та КОС Ф-1 за рахунок етоксігруп , між еластомерною матрицею та КОС Ф-1 - через сірку:









Крім того, показана також можливість гомополімерізації КОС Ф-1 при підвищених температурах по вінільній та етоксігрупах.

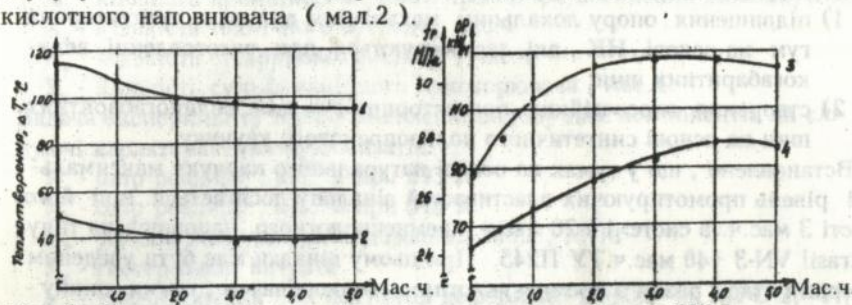
Наступні більш широкі дослідження показали , що висока реакційна здатність КОС Ф-1 може викликати кородирування металевого обладнання, тому широке промислове впровадження його в рецептурі протекторних гум значно утруднено.В зв'язку з цим були вивчені нові кремнійорганічні сполуки з вінільними та етоксігрупами - віналан та віноксил.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОМОТИРУЮЧОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ СПОЛУК З ВІНІЛЬНИМИ ТА ЕТОКСІГРУПАМИ.

З метою дослідження впливу кількості віналану та віноксилу на посилюючі властивості кремнекислотного наповнювача попередньо була застосована раніше описана модельна гума із СКІ-3.

Встановлено, що при кількості віналану 2,5 - 3,0 мас.ч. на 100 мас.ч.

каучуку маємо максимальний рівень посилюючих властивостей кремнекислотного наповнювача (мал.2).



Мал. 2. Вплив віналану на властивості модельних гум на основі СКІ-3.

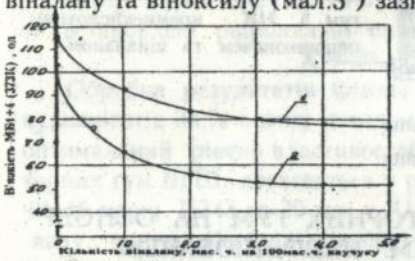
1- теплотворення при постійній нагрузці: P=11кг

2- теплотворення при постійній деформації E=40%

3- опір роздиру (OP)

4- умовна міцність при розтягненні (fp)

Різке зниження в'язкості модельних гумових сумішей при введені віналану та віноксилу (мал.3) зазначає , що вже при температурі змішування 65-70 C° відбувається гідрофобізація поверхні кремнекислоного наповнювача , обумовлена реакцією етерифікації силанольних груп , внаслідок якої поліпшується диспергирування кремнезему в еластомерній матриці.



Мал.4. Вплив віналану на в'язкість модельних сумішей.

1 - на основі СКМС - 30 АРК

2 - на основі СКІ - 3

Враховуючи природу та характер взаємодії функціональних груп запропоновано можливий механізм реакцій віналану з кремнекислотним наповнювачем та ізопреновим еластомером.

Анализ ІЧ - спектрів хлороформених екстрактів , здобутих при екстрагіруванні віналану з поверхні кремнекислотного наповнювача , та систем віналан - кремнекислотний наповнювач показав , що віналан має аналогічний КОС Ф-1 характер взаємодії з кремнекислотним наповнювачем.

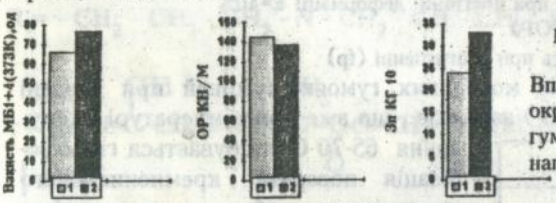
При прогріві суміші СКІ-3 з віналаном та сіркою на ІЧ - спектрі відмічається зниження активності полоси поглинання 1620 см$^{-1}$, яка характерна для подвійного зв'язку вінільної групи, що дозволяє припустити можливість взаємодії віналану з еластомерною матрицею через сірку

Дослідження віналану , як промотора посилення , проводились у

двох напрямках:

1) підвищення опору локальним механічним впливам протекторних гум на основі НК , які застосовуються при виготовленні великогабаритних шин;
2) створення зносостійких протекторних гум для великогабаритних шин на основі синтетичного поліізопренового каучуку.

Встановлено , що у гумах на основі натурального каучуку максимальний рівень промотируючих властивостей віналану досягається при його вмісті 3 мас.ч. в системі з 20 мас.ч. кремнекислотного наповнювача типу Ultrasil VN-3 +40 мас.ч.ТУ П245. При цьому віналан має бути уведеним у першій стадії разом з кремнекислотним наповнювачем , оксид цинку - у другій стадії , а вулканізуючі агенти та прискорювачі вулканізації у третій стадії (мал. 4).



Мал. 4 .

Вплив режиму змішування на окремі показники протекторних гум з НК , кремнекислотним наповнювачем та віналаном.

1 - 3-х стадійний режим змішування

2 - 2-х стадійний режим змішування

РОЗРОБКА РЕЦЕПТУРИ ПРОТЕКТОРНИХ ГУМ НА ОСНОВІ СКІ-3 З КРЕМНЕКИСЛОТНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ ТА ВІНІЛЕТОКСІСИЛОКСАНОМ

З метою розширення асортименту каучуків для виготовлення ВГШ вивчено вплив вінілетоксісилоксанів на властивості еластомерних композицій з синтетичного 1,4 - цис-поліізопренового каучуку СКІ - 3 та кремнекислотного наповнювача.

Для розв'язання цієї задачі, а також для вибору оптимального співвідношення компонентів у системі еластомер - віналан - кремнекислотний наповнювач було проведено математичний аналіз результатів експерименту.

За варіювані вивчаємі параметри були вибрані компоненти системи , що мають найбільш вагомий вплив на технічні та експлуатаційні якості вулканізатів :

X_1 - кількість кремнекислотного наповнювача, мас.ч.
X_2 - кількість кремнійорганічного промотора посилення віналану,мас.ч
X_3 - кількість технічного вуглецю, мас.ч.
X_4 - кількість стеаринової кислоти , мас.ч.
X_5 - кількість сульфенамідного прискорювача , мас.ч.

Задача експерименту була у виявленні впливу цих компонентів на слідуючі характеристики вулканізатів:

$У_1$ - опір роздиру , кН/м при 293 К
$У_2$ - опір роздиру , кН/м при 313 К.
$У_3$ - умовна напруга при подовженні 300% , МПа
$У_4$ - гистерезисні витрати
$У_5$ - теплотворення при постійній деформації Е=16% на МРС-2, T^0, С
$У_6$ - знос на приладі АР-40 при Р=1кг, $м^3.10^{-9}$

Показано, що максимальний вплив на вибрані характеристики має фактор X_2 - кількість кремнійорганічного промотора посилення.

В наслідок математичного аналізу результатів проведеного експерименту були виявлені слідуючі залежності:

$$У_3 = 18.72 - 1.91X_2 + 0.07X_2^2 \qquad У_6 = 47.72 + 10.84X_2 - 0.53X_2^2$$

та встановлені раціональні співвідношення для X_1 , X_2 , X_3 :

$$X_1 = 20 \; ; \; X_2 = 3 - 4 \; ; \; X_3 = 40.$$

Обробка результатів фізико - механічних показників сумішей та вулканізатів на їх основі методом ранжирования виявила , що найбільш оптимальний рівень властивостей , які задовольняють вимоги до протекторних гум ВГШ, досягається у разі застосування комбінації наповнювачів 40 мас.ч. П245 та 20 мас.ч. Ultrasil VN-3 у поєднанні з 3 мас.ч. віналану, що повністю підтверджує математичні висновки .

Встановлено також, що аналогічно гумам з натурального каучуку, для гум із СКІ-3 оптимальним є трьохстадійний режим змішування з вводом віналану разом з кремнекислотним наповнювачем на першій стадії процесу.

Обгрунтовуючись на математичних висновках та експериментальних даних , була розроблена протекторна гума на основі 100 мас.ч. СКІ-3 з кремнекислотним наповнювачем та кремнійорганічним промотором посилення віналаном, яка за рівнем технологічних та технічних характеристик не поступається серійним протекторним гумам з 70 мас. ч. НК + 30 мас.ч. СКІ-3 (табл.3).

Розроблена протекторна гума , яка захищена авторським свідоцтвом про винахід , випробувана в промислових умовах при виготовленні дослідних партій шин 21.00 - 33 мод. ВФ - 166А.

Таблиця 3.

Вплив віналану на окремі властивості протекторних гум з синтетичного ізопренового каучуку.

Показники		Гуми на основі	
		70-НК , 30-СКІ-3, 10-Ultrasil VN-3, 45-П245	100-СКІ-3 , 40-П245, 20-Ultrasil VN-3 , 3-Віналану
f_{300},МПа		12,2	12,9
f_p,МПа,	23°С	24,2	25,4
	120°С	13,6	14,2
$L_{від}$,%,	23°С	510	540
	120°С	560	660
ОР, кн/м,	23°С	118	134
Твер.по ШоруА,од.,	23°С	71	72
	100°С	62	64
Теплотворення по Де Маттіа,Е=16%, Т,	°С	45	44
Гістерезисні витрати,23°С		0,15	0,14
	100°С	0,12	0,11
Опір розростанню порізу до 12мм, тис. цикл.		42,9	50,7
Стирання по Піко, г.10^{-3}		39	28
Стирання по Шоперу, мм³		81	70

Аналіз протекторних гум із шин показав, що міцність дослідних гум рівноцінна серійним, а їх опір роздиру та зносостійкість перевищують показники серійних гум на 25 -30 % (табл. 4).

Таблиця 4.

Властивості протекторних гум із шин 21.00-33 мод ВФ - 166 А.

Показники	Протектор	
	Серійний	Дослідний
f_{300},МПа	15,7	15,8
f_p,МПа	24,4	25,0
$L_{від}$,%	440	470
ОР, кН/м	110	154
Твердість по Шору А,од.	66	67
Стирання по Піко, г.10^{-3}	41	32

За результатами експлуатаційних випробовувань середня інтенсивність зносу дослідних шин на 15-20% нижче від еталонних , вихід шин з експлуатації за дефектами "порізи,проколи та викришування " зменшено на 30-35%. Це дозволяє підвищити пробіг кар'єрних великогабаритних шин приблизно на 15% (табл.5).

Таблиця 5.

Результати експлуатаційних випробовувань дослідної партії шин 21.00-33 мод. ВФ-166А (Новотроїцьке РУ).

Маркировка		Еталон	Дослідні
Принциповий склад протекторної гуми, мас.ч. на 100 мас. ч. каучуку		70-НК, 30-СКІ-3, 45-П245, 10-Ultrasil VN-3	100-СКІ-3, 40-П245, 20-Utrasil VN-3, 3-Віналану
Шини,що вибули з екплуатації	$n_в$ шт.	28	20
	$S_{ср}$, тис.км	26,9	32,1
	$I_{ср}$, мм/1000км	1,33	1,11
Причини виходу шин з експлуатації			
Знос рисунку протектора	$n_в$, шт	18	18
	$S_{ср}$, тис.км	26,9	33,0
	$I_{ср}$, мм/1000км	1,32	1,07
Механічні пошкодження бігової частини протектора	$n_в$, шт	10	2
	$S_{ср}$, тис.км	20,6	23,9
	$I_{ср}$ мм/ 1000 км	1,55	1,32

ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВОГО ВИСОКОПОСИЛЮЮЧОГО КРЕМНЕКИСЛОТНОГО НАПОВНЮВАЧА

З метою створення високопосилюючого кремнекислотного наповнювача на базі вітчизняної сировини разом з НДІОХІМ (м. Харків) вивчено вплив технологічних параметрів отримання кремнекислотного наповнювача на його посилюючі властивості .

У процесі дослідження було вивчено і проаналізовано більш ніж 200 дослідних зразків кремнеземів. Це дало можливість отримати співвідношення між посилюючими властивостями кремнекислотних наповнювачів та параметрами технологічного процесу їх виготовлення , обгрунтовуючись на яких розроблені технічні умови та режим виготовлення нової модифікації кремнекислотного наповнювача - відсаджений кремнекислотний наповнювач (ВКН).

Дослідження ВКН у модельних та протекторних гумах показали,що нова модифікація кремнекислотного наповнювача по посилюючим властивостям аналогічна Ultrasil VN-3 фірми Degussa.

Встановлено, що ,аналогічно Ultrasil VN-3, для підвищення посилюючих властивостей ВКН є вельми ефективним застосування кремнійорганічних промоторів посилення , зокрема вінілетоксісилоксанів.

Відповідно до розробленого технологічного процесу, для організації промислового випуску ВКН було проведено реконструкцію діючої на ЛГХЗ лінії виробництва БС - 120 та виготовлено дослідну партію продукта в кількості 15 тон , промислові випробовування якої проведені в шинах 21.00 - 28 мод. ДФ-27 та 33.00-51 мод.Ф-90. Встановлено , що по ресурсу пробігу та зносостійкості дослідні шини не поступають еталонним , які містять Ultrasil VN-3 .

ВИСНОВКИ

1. Вивчено вплив нових біфункціональних кремнійорганічних сполук класу силанів та силоксанів з вінільними та метакрильними групами в поєднанні з етоксі- чи ацетоксігрупами на посилюючі властивості кремнекислотного наповнювача в вуглеводній еластомерній матриці. Обрано ефективного промотора посилення вуглеводних еластомерів загального призначення кремнекислотним наповнювачем.
2. Встановлено,що кремнійорганічні сполуки, які мають вінільні групи в поєднанні з етоксігрупами , забезпечують в протекторних гумах з підвищеним вмістом кремнекислотного наповнювача (20 мас.ч.) високий рівень опору зносу та локальним механічним впливам при збереженні упругоміцнівних показників та теплотворення в готових виробах.
3. На базі вітчизняної сировини розроблено технологію отримання ефективного промотора посилення віноксилу -кремнійорганічної сполуки з вінільними та етоксігрупами. Розроблені технічні умови на продукт.
4. За допомогою методів ІЧ - спектроскопії, набухання , релаксації та аналізу фізико - механічних показників запропоновано можливий механізм взаємодії в системі ізопреновий каучук - кремнекислотний наповнювач - промотор посилення вінілетоксісилоксан , який припускає можливість утворення зв'язку між поверхневими силанольними та етоксігрупами ,а також між еластомерною матрицею та вінільними групами через соагенти , наприклад , сірку.
5. У роботі проведено математичну інтерпретацію даних пасивного

експерименту по визначенню раціональних концентрацій промотора посилення та кремнекислотного наповнювача.

6. Враховуючи результати проведеного математичного аналізу , розроблені принципи побудови протекторних гум з підвищеним вмістом кремнекислотного наповнювача в поєднанні з кремнійорганічним промотором посилення віналаном або віноксилом , за допомогою яких створені протекторні гуми для :

- великогабаритних шин на основі НК;
- великогабаритних кар'єрних шин з синтетичного ізопренового каучуку.

7. Вперше досліджено новий вітчизняний високопосилюючий кремнекислотний наповнювач. Показано , що він по посилюючим властивостям в вуглеводній еластомерній матриці не поступається імпортному кремнекислотному наповнювачу типа Ultrasil VN-3 фірми Degussa.

8. Вивчені системи , що містять новий вітчизняний кремнекислотний наповнювач та кремнійорганічний промотор посилення вінілетоксісилоксан. Встановлено , що вітчизняний кремнекислотний наповнювач, аналогічно Ultrasil VN-3, взаємодіє з віналаном та забезпечує в протекторних гумах високий рівень фізико - механічних показників .

9. Проведені експлуатаційні випробовування дослідних партій зверхвеликогабаритних та великогабаритних кар'єрних шин. Показано , що пробіг шин , які вміщують новий вітчизняний кремнекислотний наповнювач, аналогічний шинам з Ultrasil VN-3.

10. Встановлено , що застосування в протекторі великогабаритних шин розробленої рецептури на основі СКІ-3 з підвищеним вмістом кремнекислотного наповнювача та промотором посилення вінілетоксісилоксаном дозволяє збільшити зносостійкість протектора на 15-20% , знизити вихід шин з експлуатації за дефектами « порізи , проколи , викришування » більш ніж на 30%. Це дає змогу збільшити пробіг великогабаритних кар'єрних шин приблизно на 15% . Очікуваний економічний ефект від впровадження розробленої рецептури протекторних гум дорівнюватиме приблизно 3,9 млрд крб на 1000 шт покришок 21.00-33.

Основний зміст дисертації опубліковано в слідуючих роботах:

1. А.с. 1381131 СССР , МКИ С 08 9/00, С 08 К 3/36. Резиновая смесь/ Лебедина Т.П., Богуславский Д.Б., Снегур С.А., Копылов В.М., Белякова З.В.-N 4042820. Заявл. 28.03.86.

2. А. с. 1616097 СССР,МКИ С 07 L 7/18,С 08 L 83/04. (3-акрилокси-

пропил) этилдиацетоксисилан в качестве добавки в резиновые смеси / Лебедина Т. П. , Копылов В.М. , Снегур С.А. и др.- N4458550 /23-04. Заявл.11.07.88.
3. А.с.1709717 СССР, МКИ C08L 9/00,C08K 13/02 Резиновая смесь/ Лебедина Т.П., Чернявская Н.А., Снегур С.А. и др.-N 4702905/05
4. Эластомерные композиции улучшенного качества для сверхкрупногабаритных шин / Снегур С.А., Лебедина Т.П. , Левит Е.З. , Тонконог Л.Д.// Тез. докл. на Респ. научн.-техн.конф. " Экономика материальных ресурсов и улучшение качества изделий и конструкций на основе применения новых полимерных материалов ."-Киев.-1985.-вып.1-С.51.
5. Высокоусиливающий осажденный кремнекислотный наполнитель для протекторных резин/ Снегур С.А., Лебедина Т.П. и др.//научн.- техн. информ. сб. " Производство синтетического каучука, шин и резинотехнических изделий ." - 1 989,-N6.-С.27.
6. Применение некоторых КОС в качестве добавок , улучшающих физико-механические и динамические характеристики резин /МеркуловаТ.А. Байков В.А., Левит Р.Г., Лебедина Т.П. //Тез. докл.Всесоюзн. научн.-техн. конф. мол. ученых и специалистов .-Днепропетровск.-1987.-С.32.
7. Применение (метакрилоксипропил) аминопропилтриэтоксисилана в качестве промотора усиления эластомеров кремнекислотными наполнителями/ Лебедина Т.П., Ковязин В.А., Снегур С.А. // Тез. докл.Всесоюзн. научн.-техн.конф.-Новочебоксарск.-1988г.
8. Влияние (метакрилоксипропил) аминоприлтриэтоксилана на структурные изменения в системе с изопреновым каучуком / Лебедина Т.П., Снегур С.А., Пикалов В.Л., Быков М.В.//Тез. докл. Всесоюзн научн.-техн. конф. -Москва. -1989.-С.73.
9. Эффективность кремнекислотных наполнителей в резиновых смесях / Лебедина Т.П.,Снегур С.А.// Тез. докл. Всесоюзн. научн.-техн. конф. мол. ученых и специалистов - Днепропетровск.-1987.-С.16.
10.Применение полифункциональных кремнийорганических соединений для модификации шинных резин / Снегур С.А. , Лебедина Т.П. ,Нугучашвили Д.У., Школьник М.И.// Тез. докл. VII Всесоюзн. конф. по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. - Тбилиси.-1990.
11. Виналан - перспективный модификатор шинных резин / Лебедина Т.П ., Снегур С.А., Чернявская Н.А., Ушкань Т.И.// Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии,технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. - Тбилиси. - 1990г.
12. Исследование кремнийорганических соединений в протекторных ре-

зинах карьерных шин / Лебедина Т.П., Снегур С.А., Ушкань Т.И., Левит Е.З.// сб. трудов НИИ КГШ «Совершенствование качества и технологии производства крупногабаритных автомобильных и сельскохозяйственных шин».- Москва.-1990.-С.136.
13. Протекторные резины из СК с повышенным содержанием кремнекислотного наполнителя и промотором усиления / Лебедина Т.П., Снегур С.А., Ушкань Т.И.// Тез. докл. Всесоюзн. научн.- техн. конф.- Ярославль.-1991.-С.97.
14. Применение кремнийорганических соединений в протекторных резинах с кремнекислотным наполнителем / Лебедина Т.П., Снегур С.А., Ушкань Т.И., Богуславская К.В.// Сб.Простор.-М.:НИИШП-1993. - N6.-С.273.

АВТОРЕФЕРАТ

Відповідальний за випуск В. Л. Дубина

Підписано до друку 25.08.94. Формат 60x84/16. Папір друкарський. Офсетний друк. Умовн. друк. арк. 0,93. Умовн. фарб.-відб. 0,93. Тираж 100. Замовлення N 6335. Замовлене. Безкоштовно.
Видавничо-поліграфічне орендне підприємство "Дніпро".
ВПОП "Дніпро". 320070, м. Дніпропетровськ, вул. Серова, 7.