

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Примірник N

ТЕРЕЩУК Марина Миколаївна

МОДИФІКАЦІЯ ГУМ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВІ
РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ

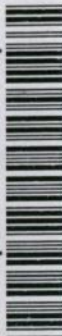
Спеціальність

02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття наукового ступеню
кандидата технічних наук

Дніпропетровськ 1995



AB 31.866

Дисертація є рукопис.

Робота виконана в Українському Державному хіміко-технологічному університеті.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент,
Кутяніна Валентина Степанівна

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Братичак Михайло Михайлович

кандидат технічних наук
Чуханіна Євгенія Павлівна

Провідна установа : Білоцерківський шинний завод № 2
(м. Біла Церква)

Захист дисертації відбудеться " 16 " 03 1995р.
на засіданні спеціалізованої ради Д 03.05.02 в Українському
Державному хіміко-технологічному університеті за адресою:
320005, м. Дніпропетровськ - 5, пр. Гагаріна, 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Українського
Державного хіміко-технологічного університету за адресою:
320005, м. Дніпропетровськ - 5, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розіслано " 16 " 02 1995р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради, к.х.н., доц. Дубіна В.Л.

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ. В останній час постійно підвищуються обсяги виробництва радіальних шин з металокордним брекером та каркасом. Довговічність виробів, армованих металевим кордом, в першу чергу обумовлюється рівнем та стійкістю адгезії гуми до латунованого металокорду в процесі експлуатації шини. Міцність адгезійного зв'язку в значній мірі залежить від рецептури гумової суміші складу та товщини латучого покриття металокорду. Для підвищення та збереження міцності зв'язку в гумово-металокордній системі використовують модифікації гумових сумішей адгезійно-активними сполуками. З цією метою ефективно застосовуються промотори адгезії на основі органічних солей металів аміної валентності, насамперед кобальтвміщуючі системи на основі комбінації донор - акцептор SH_2 -груп, зокрема комплексу регорцина з уротропином - модифікатор РУ. Разом з тим використання вказаних сполук в рецептурах обкладальних гум має ряд важливих недоліків. Так, органічні солі кобальту, сприяючи деструкції полімерних ланцюгів, знижують опір гум до окислювального старіння, потребують підвищених дозировок сірки. Модифікатор РУ розпадається при температурах переробки і вулканізації гумових сумішей з виділенням газоподібних продуктів аміного типу, що викликають аміноліз латуні, знижуючи тим самим стабільність кріплення гум до металокорду. Окрім того, модифікатор РУ погано розчиняється в суміші, в процесі зберігання мігрує на поверхню, знижуючи конфекційну клейкість сумішей. Неабияким є також і той факт, що на Україні відсутні як родовища кобальту, так і виробництво регорцину, що приводить до дефіциту та необхідності закупки за кордоном названих промоторів адгезії. У зв'язку з цим актуальною є проблема створення безрегорцинових модифікаторів, які по ефективності дії не поступаються кобальтвміщуючим сполукам, що використовуються в світовій практиці.

МЕТА РОБОТИ: розробка складу та технології виготовлення композиційних адгезійно-активних модифікаторів на основі реакційноздатних олігомерів з аміними-, гідроксильними та епоксидними групами, які забезпечують високу міцність та стабільність зв'язку гум з армуючими матеріалами. Вивчення основних процесів, які протікають на межі "еластомерна композиція - латунь" в їх присутності.

Видача рекомендацій по рецептуростворенню обкладальних гум з розробленими композиційними модифікаторами та впровадження їх у виробництво шин.

НАУКОВА НОВИЗНА.

1. Створені нові модифікуючі системи на основі реакційноздатних олігомерів з аміниними, гідроксильними та епоксидними групами, що забезпечують міцність та стабільність адгезійного зв'язку в системі " гума - латунований металокорд" в жорстких умовах експлуатації на рівні органічних солей кобальту та значно перевершують по ефективності модифікатор РУ.

2. Розроблені засоби одержання адгезійно-активних композиційних модифікаторів на основі реакційноздатних олігомерів шляхом поєднання компонентів в присутності загусника (фенольної смоли) або поверхнього модифікування носія (білих саж, каоліну).

3. Видані експериментально обгрунтовані рекомендації по створенню рецептур та технології виготовлення модифікованих обкладальних гум, що контактують з латунованим металокордом.

4. Вивчені основні закономірності формування адгезійного шару на межі гума - латунь у присутності розроблених адгезійно-активних модифікуючих систем.

ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ РОБОТИ заключається в тому, що в ній:

- створена технологія одержання, розроблена технічна документація та налагоджено дослідно-промислове виробництво безрегорцинового композиційного адгезійно-активного модифікатора БР на АП "Дніпропобутхім";

- виготовлена дослідно-промислова партія композиційного модифікатора БР в кількості 20 т. Економія валютних коштів на закупці регорцину, при виготовленні модифікатора БР (в цінах на липень 1992 р.) склала 2530 дол. на тону. Для виготовленої кількості модифікатора БР, з урахуванням закупки в Росії ПГМГ ІХ (метациду) економія валютних коштів склала 37,8 тис. доларів;

- на ВО "Вілоцерківщина" та АТ "Дніпрошина" здійснено впровадження композиційного адгезійно-активного модифікатора БР у виробництво шин замість органічних солей кобальта (модифікатора КС та нафтената кобальта) та замість модифікатора РУ. Взагалі виготовлено 2700 тонн обкладальних гум з розробленим модифікатором. Статистичний обрахунок фізико-механічних властивостей гум та аналіз якості покриття підтвердив, що по ефективності дії модифікатор БР не поступається кобальтвміщуючим сполукам та перевершує модифікатор РУ. На АТ "Дніпрошина" при заміщенні модифікатора РУ модифікатором БР одержан

економічний ефект на зниженні собівартості гумових сумішей в кількості 272 млн. крб. в цінах листопада 1994 р.

АВТОР ЗАХИЩАЄ: склад та технологію виготовлення композиційних безреорцінових адгезійно-активних модифікаторів, рецептуру обкладальних гумових сумішей з їх використанням.

ОСОБИСТІЙ ВНЕСОК АВТОРА складається в розробці модифікуючих систем та композиційних адгезійно-активних модифікаторів, безпосередній участі в проведенні лабораторних експериментів, виробничих випробувань та впровадженні, узагальненні та аналізі одержаних результатів. На всіх етапах особистий внесок автора був вирішальним.

АПРОВАЦІЯ РОБОТИ. Основні результати дисертації обговорювались на Загальносоюзних науков.х конференціях: "Повышение качества и надежности резино-тканевых и резино-металлических композиционных материалов и изделий на их основе" (м.Дніпропетровськ, 1988 р.), "Смеси полимеров" (м.Казань, 1990 р.), "Каучук-89. Пр. 5лети развития науки и производства" (м.Воронеж, 1989 р.), "Полиизопрен" (м.Тольятті, 1987 р.), "Совершенствование конструкции, рецептуры, технологии и оборудования для производства шин, резинокордных элементов и резино-технических изделий" (м.Омськ, 1989 р.), "Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее" (м.Москва, 1993 р.).

ПУБЛІКАЦІЇ. Основний зміст роботи опубліковано в 4-х статтях, десяти тезах, захищено одним авторським свідоцтвом та двома заявками на одержання патенту України.

ДИСЕРТАЦІЯ СКЛАДАЄТЬСЯ із вступу, 5 розділів, загальних висновків. Її обсяг складає 182 стор. друкованого тексту, включаючи 31 таблиць, 37 малюнків, список літератури з 124 джерела та 8 додатків.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ. В якості об'єктів дослідження в роботі були використані:

- тверда епоксидна діанова смола ЕДМН (зміст епоксидних груп 2 - 7 %);
- солі поліамінів, зокрема полігексаметиленгуанідінгідрохлорид (метацид ТУ 10-09-41-90, ПГМГ ГХ), стеарат полігексаметиленгуанідину (ПГМГ Ст), стеарат поліетиленполіаміну (ПЕПА Ст);
- Д-трес-1-(4-нітрофеніл)-2-амінопропандіол-1,3 (декстрамін) або його стереоізомер (синтоміцин) (ТУ 64-6-184-87 або ФС 42-2317-85).

Для розробки модифікуючих систем та композиційних модифікаторів використовувались сілікофіри: поліетиленгліколі (ПЕГ) з м.м. від 400

до 5000 од. (ТУ 6-14-719-82, ТУ 6-14-826-86), пропіол В-400 (ТУ 6-14-300-80), лапрол 503, 502 (ТУ 6-05-18-54-78, ТУ 6-05-1679-83).

Розроблені системи та композиційні модифікатори досліджувались у гумових сумішах на основі СКІ-3, СКД, ВСК та їх комбінацій, що використовуються у виробництві шин. Каучуки та інгредієнти гумових сумішей відповідали нормам ГОСТів та ТУ.

Для визначення оптимального співвідношення компонентів модифікуючих систем "ПМГ ГХ - олігогліколь", для оптимізації рецептурного складу гумових сумішей застосовували метод ортогонального композиційного планування експерименту (ОКПЕ).

Визначення здатності гідроксил- та аміновміщуючих компонентів модифікуючих композицій до адсорбції на поверхні латуні та здатності до комплексоутворення з її складовими проводили методом УФ-спектроскопії на SPECTRUM M40 та спектрофотометрі СФ-26. Для вивчення основних закономірностей формування адгезійного зв'язку в системі гума - латунь та поверхні адгезійного контакту використовували метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) та електронну мікроскопію. Для розгляду сумісності та можливості хімічної взаємодії між компонентами модифікуючих систем використовували метод ІЧ-спектроскопії та ширококутову рентгенографію.

Технологічні та фізико-механічні властивості модифікованих гум оцінювали у відповідності з діючими ГОСТами. Статистичну обробку даних проводили на ЕОМ по міжнародному стандарту.

Якість готової продукції оцінювали шляхом фізико-механічних досліджень гум із зрізів покришок, визначення показників адгезії між шарами та елементами покришок, а також по результатах стендових випробувань.

РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА СИСТЕМ МОДИФІКАТОРІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ОЛІГОЕТИРЕНОКСИДІВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ АДГЕЗІЇ ШИННИХ ГУМ ДО ЛАТУНОВАНОГО МЕТАЛЕВОГО КОРДУ

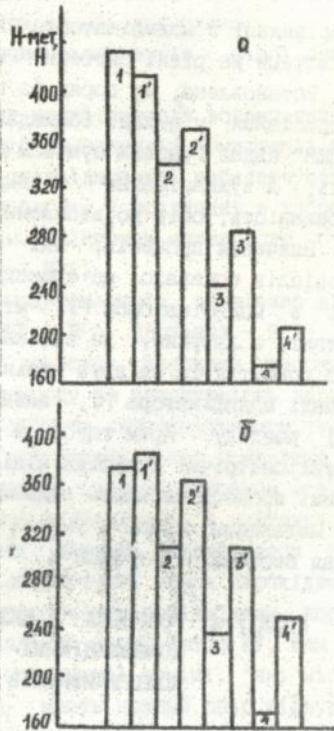
На латунне покриття металокорду корозійно впливають низькомолекулярні аміни, що виділяються в процесі переробки та вулканізації гумових сумішей з модифікатором РУ. В результаті цього значно зменшується міцність зв'язку гум з металокордом в процесі експлуатації шин.

В роботі встановлено, що використання модифікатора РУ разом з епоксидними дифенілпропановими смолами (ЕДПН), які синтезовані в

умовах дослідного виробництва Донецького УкрНІПМ, дозволяє поліпшити адгезійні властивості гум. Оптимальними адгезійними властивостями обладують гуми що містять смола ЕДШН та модифікатор РУ-1 у масовому співвідношенні 1:1. При цьому опостерігається підвищення міцності зв'язку у системі гума-латуновага тй металокорд, особливо при корозійному впливі паро-повітряного та сольового середовищ. Здієзність підвищувати та зберігати адгезійний зв'язок в процесі корозійного старіння не залежить від вмісту епоксидних груп в ЕДШН у досліджених межах (2-7 %). По активності у складі модифікуючих систем смола ЕДШН рівноцінна епоксидакіл-реорціновій смолі АРЕ-1-4, яку одержують із сланцевої сировини (Ківилі, Естонія).

З ускладненням конструкції металокорду модифікуюча здатність системи "РУ + ЕДШН", збільшується (мал. 1). Так, при використанні в якості армуючого матеріалу корда 4л 22/15 міцність зв'язку в системі модифікована гума-латунований металокорд в умовах сольового старіння підвищується, у порівнянні з використанням одного модифікатора РУ, на 18 %, а після паро-повітряного старіння - на 20 %. Для корду 29л 18/15 цей ефект посилюється, міцність зв'язку в укаазаних умовах підвищується на 30 % та 45 % відповідно.

Показано, що епоксидна смола ЕДШН може бути використована для підвищення адгезійної активності реорцінеміщуючого модифікатора РРУ. При цьому оптимальна концентрація ЕДШН знижується до 0,5 мас.ч., а вміст реорціну в модифікаторі РРУ- у 8 разів



Мал.1. Вплив конотрукції металокорду 4л22/15 (а), 29л18/15 (б) та типу промотору на адгезійні характеристики гум у різних умовах іспитів : 1,1'- при 20°С, 2,2'-після теплового старіння 100°С,72 год, 3,3'-після кипіння у 5% розчині NaCl 4,4'-після пароповітряного старіння 90°С, 96 год.

1-4-а 4,0 мас.ч. РУ,1'-4'- 2,0 мас.ч.РУ+2,0 мас.ч.ЕДШН.

в порівнянні з модифікатором РУ, при зберіганні адгезійної активності системи на рівні системи "РУ+ЕДШН".

Встановлено, що поряд із поліпшенням адгезійних характеристик, використання у складі складальних гум системи "РУ + ЕДШН" або "МРУ + ЕДШН" надає гумовим сумішам кращий опір підвудканізації, клейкість, а вулканізатом - підвищену твердість, тепло- та температуровитривалість, опір до втомлення.

Вивчення процесів, які протікають на межі розподілу дублюючих матеріалів показало, що епоксидна смола, яка використовується в системі з модифікатором РУ, мігрує із еластомерної композиції в зону контакту з латунню, де затікає в нерівності та шорхуватості латунного покриття та зв'язує низькомолекулярні аміни, що утворюються при розпаді модифікатора РУ, зменшуючи тим самим кількість летючих на межі розділу. Крім того, в присутності ЕДШН переважно утворюються нестехіометричні сульфіді міді в порівнянні з сульфідом цинку. Перелічені процеси сприяють підвищенню міцності зв'язку гум із латунюванним металевим кордом в умовах корозійного старіння у разі використання системи "РУ + ЕДШН".

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СКЛАДІВ ТА ЗАСОБІВ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА ОСНОВІ СОЛЕЙ ПОЛІУАНІДИНІВ ТА ПОЛІАМІНІВ

Показана можливість отворення безрезорцинових адгезійно-активних систем шляхом спільного застосування гідрохлориду ПГМГ та олігогліколей (ПЕГ, пропінолу, лапролу). Методом ОКЛЕ визначене оптимальне співвідношення концентрацій компонентів в модифікуючій системі, що складає 0,3 мас.ч. ПГМГ ГХ до 0,3 мас.ч. олігогліколя. Показано, що адгезійна активність розроблених систем підвищується із збільшенням гідроксильного числа (тобто із зменшенням м.м.) гліколевого компонента та не залежить від його функціональності. Застосування розроблених модифікуючих систем дозволяє одержувати гуми, які по рівню адгезійних властивостей не поступаються гумам з реестролієм при нормальних умовах та перевершують їх на 50-70 % після впливу підвищених температур та корозійних середовищ, незалежно від конструкції армуючого металокорду.

Для забезпечення кращого розподілу реакційноздатних систем "ОГ - ПГМГ ГХ" в гумових сумішах, та надання їм зручної для автоматичного дозування в гумосмішувальне обладнання випускної форми, було розроблено засоби отримання композиційних модифікаторів на їх основі:

- додаванням до реакційної маси при перемішуванні амінофенольної смоли октофор N, що використовується в якості загусника;
- нанесінням реакційної суміші на поверхню носія - білої сажі або каоліну.

При отриманні смоляних композиційних модифікаторів встановлено, що оптимальне співвідношення концентрацій компонентів композиції ОГ : ПГМГ ГХ : октофор N - 1:2:3. В такому співвідношенні забезпечується стабільна випускна форма кінцевого продукту у поєднанні з добрим розподілом у гумових сумішах та високою модифікуючою активністю отриманного композиційного модифікатора (Б-1, П-1).

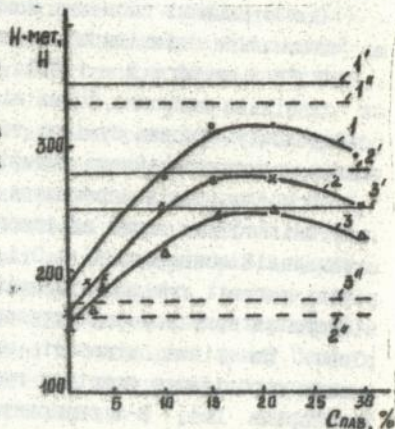
Показано, що використання смоляних модифікаторів, незалежно від липу олигоефіра, який застосовується (ПЕГ - П-1, пропіол - Б-1), в оптимальній концентрації 1,0-1,5 мас.ч. дозволяє одержати високий рівень адгезії гум до латунованого металокорду та витривалість адгезійного зв'язку в умовах теплового, сольового та пароповітряного старіння. По рівню міцності зв'язку та збереженню цього показника в умовах корозійного старіння гуми із смоляними безреорциновими модифікаторами П-1, Б-1 знаходяться на рівні вулканізацій з нафтенатом кобальта та значно перевершують гуми, які містять модифікатор РУ (табл. 1). Безреорцинові модифікатори забезпечують також необхідний рівень міцності зв'язку каркасних гум з просоченим поліамідним кордом (табл.1) та можуть замінити в їх складі як модифікатор РУ, так і його комбінацію з геколом ЗВ. Поряд з цим гумові суміші, які містять смоляні безреорцинові модифікатори, мають кращий опір підвулканізації, а їх вулканізати - кращий опір тепловому старінню та багаторазовому розтягуванню у порівнянні з гумами, що містять нафтенат кобальта або модифікатор РУ.

Із застосуванням методу ширококутової рентгенографії встановлено, що смоляні композиційні модифікатори є однорідними продуктами з досить сильною взаємодією між компонентами. Про це свідчать охрімості експериментальних кривих рентгенографічного розсіяння композиційних модифікаторів щодо профілю смоли октофор N та асув максимумів їх аморфних галло в сторону менших кутів розсіяння у порівнянні з адитивними кривими.

Проведена оптимізація рецептури та технології змішування обкладальних гум з розробленими смоляними композиційними модифікаторами Б-1 та П-1. Встановлено, що для досягнення максимальної міцності зв'язку в системі "гума - латунований металокорд" композиційні модифікатори потрібно вводити на II стадії виготовлення гумових сумішей,

підтримувати співвідношення концентрацій сірка : прискорювач дорівненим 4:1, а також зменшувати місткість твердих пом'якшувачів з 6,0 до 4,0 мас.ч. або масла ПН-6ш з 5,0 до 3,0 мас.ч.

Показано, що при виготовленні модифікаторів марки БР за методом поверхнього модифікування оптимальне співвідношення концентрацій компонентів системи "ПЕТ-ПГМГ ГХ" (активна частина) складає 1:4, а оптимальна місткість активної частини на поверхні носія дорівнює 15-20 % (мал.2). Оптимальний вміст модифікатора БР у складі обкладальних гум - 1,0-1,5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Встановлено, що тип носія (біла саж, каолін) практично не впливає на активність одержаних композиційних модифікаторів. Їх застосування у складі брекерних гум, незалежно від типу носія, веде до одержання міцності зв'язку з латунованим металокордом в умовах корозійного старіння на рівні нафтената кобальта та значно перевершує адгезію вулканізатів з модифікатором РУ. Поряд з цим, безрезорцинові модифікатори типу БР забезпечують необхідний рівень міцності зв'язку гум з просоченими латексними складами текстильними кордами. Гумові суміші з модифікатором БР характеризуються кращим опором підвулканізації, а їх вулканізати - більш високою температуростійкістю у порівнянні з гумами, що містять РУ, або нафтенат кобальта.



Мал.2. Вплив концентрації ПГМГ ГХ і ПЕТ у співвідношенні 4:1 на поверхні каоліну (Спав) на міцність зв'язку гум з металокордом 9л15/27 при 22°C (1), після паро-повітряного старіння 90°C, 96 год (2), після кип'ятіння у 5% розчині NaCl, 24 год (3) 1',2',3'-відповідно рівень міцності зв'язку з нафтенатом кобальта; 1'',2'',3'' - відповідно рівень міцності зв'язку з модифікатором РУ.

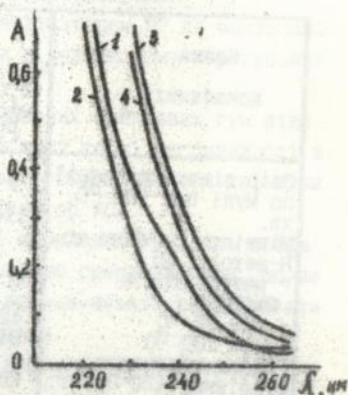
Встановлено, що застосування в обкладальних гумах низькомолекулярних сполук, що містять у своєму складі як аміно-, так і гідроксильні групи, аскрема відходи виробництва левоміцитину - декстраміну або його стерео-ізомера - синтоміцину, дозволяє досягти адгезії в системах з латунованим металокордом, практично рівноцінної реотропіну.

Методами УФ-спектроскопії, РФЕС та електронної мікроскопії досліджені основні закономірності процесів, що протікають на межі "еластомерна композиція - латунь" в присутності модифікуючих систем на основі солей полігуанідинів.

Встановлена здатність ПГМГ ГХ та ПЕГ адсорбуватися на поверхні латуні з утворенням комплексних сполук. Про це свідчить зменшення концентрації як ПГМГ ГХ так і ПЕГа у розчинах після введення адсорбента - порошка латуні, а також відхилення експериментальних кривих поглинань від адитивних в УФ-спектрах композицій "ПГМГ ГХ + CuSO_4 " та "ПЕГ + CuSO_4 " (мал.3). При цьому встановлено, що більшу здатність до комплексоутворення виявляє ПГМГ ГХ.

Дослідження реальних модифікованих еластомерних композицій в контакт з поверхнею латуні методом РФЕС показало, що ПГМГ ГХ в значній мірі концентрується на межі розподілу.

Елементний аналіз прикордонного шару еластомерної композиції свідчить про те, що концентрація у ньому ПГМГ ГХ перевершує задану на два порядки. Методом електронної мікроскопії зареєстровано шар ПГМГ ГХ на поверхні латуні після відриву вулканізованої еластомерної композиції. Встановлено, що поряд з міграцією в асну контакту та комплексоутворенням з латунню, ПГМГ ГХ сприяє значній сульфідизації граничного шару еластомерної композиції. Збільшення концентрації сірки в прикордонному шарі еластомерної композиції приводить до підвищення в ньому ступеня поперечного зв'язання та до створення нестехіометричних, збагачених сіркою, сульфідів міді. Проходження вказаних процесів пояснює підвищену міцність та стійкість кріплення гуми до латушованого металокордуну при введенні до їх складу модифікуючих систем на основі солей полігуанідинів.



Мал.3. УФ-спектри розчинів ПГМГ ГХ (1), CuSO_4 (2), ПГМГ ГХ + CuSO_4 - експериментальна (3), ПГМГ ГХ + CuSO_4 - адитивна (4).

Таблиця 1.

Технологічні та адгезійні властивості обкладальних гум а різними модифікаторами.

Назва показників	Брекер вантажних автопокришок				Каркас вантажних автопокришок	
	2,0 мас.ч. РУ	1,0 нафт. кобал.	1,0 мас.ч. П-1	2,0 мас.ч. Б-1	2,0 мас.ч. РУ	1,5 мас.ч. Б-1
Опір піддуваннязації по Муні при 130 °С, хв.	11,5	17,0	18,0	17,5	19,0	20,5
Міцність зв'язку по Н-методу, Н:						
- металокордом 9л15/27						
- при 22 °С	428	405	413	418	-	-
- при 100 °С	344	345	344	348	-	-
- після теплового старіння, 120 °С, 12г.	263	324	315	320	-	-
- після дії розчину NaCl, 24 год.	106	165	163	158	-	-
- після пароповітря- ного старіння 90 °С, 96 год.	134	213	225	227	-	-
3 просоченим кордом 23 КНТС						
- при 22 °С	-	-	-	-	146	167
- при 130 °С	-	-	-	-	123	141

**РОЗДІЛ 5. ОРГАНІЗАЦІЯ ДОСЛІДНО - ПРОМИСЛОВОГО ВИПУСКУ,
ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ ТА ВПРОВАДЖЕННЯ
АДГЕЗІЙНО - АКТИВНОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО
МОДИФІКАТОРА БР У ВИРОБНИЦТВО ШИН**

Розроблено технологічний процес отримання безреорцинового мо-
дифікатора Г⁷ методом поверхневого модифікування, проведена токсико-
логічна оцінка модифікатора, яка показала, що він відповідає IV класу
небезпеки, та створена технічна документація на його дослідно-про-
мислове виробництво.

У відповідності з технічною документацією в умовах АО "Дніпро-
побутхім" вироблено 20 т продукту. Економія валютних коштів на за-
купці реорцину при виготовленні модифікатора БР (в цінах на липень
1992 р.) склала 2530 дол. на тонну. Для виготовленої кількості мо-
дифікатора БР, з урахуванням закупок в Росії ПГМ⁸ ГХ, економія валют-
них коштів склала 37,8 тис. доларів.

У виробничих умовах ПО "Вілоцерківщина" здійснено впровадження
модифікатора БР у виробництво шин: виготовлено 1,2 тис. т. обкладаль-

них гум, змішаних в своєму складі модифікатор БР, які були використані для виготовлення легкових та вантажних автопокришок.

Виготовлення гумових сумішей з модифікатором БР не викликало технологічних ускладнень, не було потреби у додатковому корегуванні рецептур та змін технологічного процесу.

Результати виробничих іспитів модифікованих брекерних гум підтвердили, що по міцності адгезійного зв'язку та її витривалості в умовах теплового, пароповітряного та солевого старіння дослідні гуми знаходяться на рівні гум, що містять модифікатор КС.

Використання модифікатора БР у складі каркасних гум, які витрачалися для обкладання анідного корду, дозволило одержати гуми, що не поступаються модифікатору РУ по здібності забезпечувати та зберігати адгезійну міцність в умовах теплового старіння.

По комплексу інших фізико-механічних характеристик дослідні гуми не поступалися серійним.

Аналіз готової продукції та її ходимість на стенді (табл.2) показав, що дослідні шини з використанням модифікатора БР у брекері мають високу міцність зв'язку між деталями, задовільну ходимість на стенді, яка відповідає нормам контролю.

На Білоцерківському шинному заводі N 2 були проведені виробничі випробування модифікатора БР у складі брекерних та каркасних гум, що використовувалися для обкладання поліамідних кордів в процесі виготовлення автопокришок 12.00-20М.

Результати іспитів показали, що використання модифікатора БР у складі брекерних гум забезпечує міцність зв'язку з поліамідними кордами на рівні модифікатора РУ або його комбінацій з геколдом. По ходимості на стенді автопокришки 12.00-20М, які містили модифікатор БР в каркасі, відповідали вимогам ГОСТу, а по міцності зв'язку між шарами каркасу перевершували норми контролю в 2 рази (табл.2).

У виробничих умовах АТ "Дніпршина" було виготовлено 1,3 тис.т. гум для виготовлення металокордного брекера для радіальних вантажних шпц (9.00 R20 та 12.00 R20) та 0,2 тис.т. гум для виготовлення текотильного каркасу діагональних легкових, вантажних та сільськогосподарських шин з модифікатором БР.

Результати впровадження свідчать, що використання модифікатора БР в брекерних гумах сприяє підвищенню міцності та стійкості адгезійного зв'язку з латунованим металокордом в умовах дії тепла на 20 %, вологого пару - на 50-70 %, розчину NaCl - на 40-50% у порівнянні з модифікатором РУ.

Таблиця 2.
Результати іспитів готової продукції.

Назва показників	ВО "Бідоцерків шина" а/п 175/70 R13		БЦ ШВ N 2 12.00 - 20 M		АП "Дніпрошина" 12.00 R 20	
	норма н/н	дослі- дна з БР в м/к брекер	норма н/н	дослі- дна з БР в текст. каркасі	норма н/н	дослі- дна з БР в м/к брекері
П'єзоктор-б/брекер	10,8	14,8	8,8	21,4	11,8	17,0
Т.Брекер-м.Брекер	10,8	16,8	-	-	-	-
В шарах брекера	16,8	18,0	7,8	13,4	11,8	20,4
Брекер-каркас	7,8	11,6	7,8	19,8	8,8	14,9
В шарах каркаса	-	-	6,4	12,6	-	-
Ходимість на стенді, км	20000	23355	3000	4280	3000	3900

При використанні модифікатора БР у складах каркасних гум міцність ав'яку з текстильними кордами відповідає рівню модифікатора РУ. Дослідні гумові суміші виробничого виготовлення характеризуються кращим опором підвужканізації, а їх вулканізати - стійкістю до впливу тепла.

Статистичний обрахунок фізико-механічних властивостей обкладальних гум, аналіз міцності ав'яку у шарах та деталях автопокришок, результати стендових випробувань готової продукції показали її відповідність нормам контролю (табл.2). Менша вартість модифікатора БР у порівнянні з модифікатором РУ та КС дозволила одержати на АТ "Дніпрошина" економічний ефект на зниженні собівартості покришок у розмірі 272 млн. крб. (в цінах на листопад 1994 р.).

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблені адгезійно-активні модифікуючі системи на основі епоксидної смоли та реотропіну "РУ + ЕДШН", "МРУ + ЕДШН". Визначено оптимальний вміст компонентів та встановлено, що їх ефективність не залежить від епоксидного числа смоли в досліджених межах (2-7 %). Показано, що використання розроблених модифікуючих систем дозволяє підвищити міцність ав'яку у системі гума - латунований металокорд у зрівнянні з модифікатором РУ в умовах корозійного впливу NaCl на 18-30 %, вологого пару - на 20-45 %. Зазначено, що з ускладненням конструкції металевго корду адгезійна активність системи "РУ + ЕДШН" підвищується.

2. Створені адгезійно-активні модифікуючі системи на основі солей полігуанідіна та олігогліколей. Показано, що оптимальна концентрація компонентів складає 0,3 мас.ч. ПМГ ГХ + 0,3 мас.ч. ОГ. Встановлено, що адгезійна активність систем зростає з підвищенням гідроксильного числа гліколевого компонента і не залежить від його функціональності. Показана можливість використання розроблених модифікуючих систем для підвищення та збереження адгезії в системі " гума - латунований металокорд " в жорстких умовах експлуатації.

3. Розроблені композиційні модифікатори гум на основі солей полігуанідіна та засоби їх одержання: методом введення загусника (П-1, В-1) або поверхневого адсорбційного модифікування (ЕР). Визначено, що оптимальне співвідношення концентрацій компонентів у смоляних модифікаторах складає ОГ : ПМГ ГХ : октофор N - 1:2:3. В модифікаторі ЕР вміст активної частини на поверхні носія має бути в межах 15-20 % при співвідношенні її компонентів ОГ : ПМГ ГХ - 1:4. Показано, що для досягнення максимальної ефективності розроблених композицій у модифікованих гумах необхідно зменшувати концентрацію твердих пом'якшувачів з 6,0 до 4,0 мас.ч., або масла ПН-8ш з 5,0 до 3,0 мас.ч., співвідношення концентрації сірки та прискорювача повинно підтримуватися рівним 4:1, а введення модифікаторів необхідно здійснювати на II стадії змішування. Встановлено, що гуми, як і містять адгезійно-активні композиційні модифікатори П-1, В-1, ЕР з оптимальної концентрації 1,0-1,5 мас.ч. перевершують вулканізати з модифікатором РУ по стабільності адгезійного зв'язку у гумово-металокордній системі в умовах теплового старіння на 20 %, солявого старіння - на 40-50 %, пароповітряного старіння - на 60-70 % та не поступаються по цим показникам гумах з нафтенатом кобальта. Одночасно дослідні гумові суміші характеризуються кращим опором підвулканізації, а їх вулканізати - підвищеними тепло- та температуростійкістю та опором до втомлення. У системах з просоченими текстильними кордами в присутності розроблених модифікаторів забезпечується міцність зв'язку на різні модифікатора РУ.

4. Досліджені основні закономірності формування адгезійного зв'язку на межі "еластомерна композиція - латун " в присутності розроблених модифікуючих систем. Показано, що при використанні систем "РУ + ЕДШН" та "МРУ + ЕДШН" епоксидна діанова смола ЕДШН і концентрується на межі розподілу, затікає у нерівності та щорухавості латуні, зв'язує змінні продукти розкладу резотроліна і тим самим знижує вміст летючих у прикордонному шарі, а також сприяє переважному утворенню нестехіометричних сульфідів міді в порівнянні з сульфідими

цинку. Встановлена здібність ПМГ ГХ та ПЕГ мігрувати на поверхню розподілу та адсорбуватись на латуні з утворенням комплексних ополук, а також сприяти сульфідизації контактуючого з латунню шару еластомерної композиції, що приводить до підвищення у ньому ступеню поперечного зшивання та до створення нестехіометричних, збагачених сіркою, сульфідів міді.

5. Розроблена технологія одержання композиційного безреорцинового модифікатора БР, проведене його токсикологічне дослідження, створена технічна документація на його дослідно-промислове виробництво. В умовах АП "Дніпробухтін" виготовлена дослідна партія модифікатора БР у кількості 20 т. Економія валютних коштів на закупці реорцину при виготовленні модифікатора БР склала 37,8 тис. дол.

6. Здійснено впровадження безреорцинового композиційного модифікатора БР у виробництво шин на ВО "Білоцерківщина" та АТ "Дніпрошина". Всього з розробленим модифікатором, виготовлено 2700 тонн обкладальних гумових сумішей. В промислових умовах підтверджено, що використання модифікатора БР у брекерних гумах сприяє підвищенню міцності та стабільності адгезійного зв'язку з латунованим металевим кордом в умовах теплового, пароповітряного та сольового старіння і що по ефективності модифікатор БР не поступається кобальтмішучим промоторам і значно перевершує модифікатор РУ. Результати промислових випробувань показали, що використання модифікатора БР у складі гум, контактуючих з просоченими текстильними кордами, забезпечує міцність та стабільність адгезійного зв'язку на рівні модифікатора РУ, або його комбінації з гексолем. По жодимості на стенді та міцності зв'язку у шарах, покриття які містять модифікатор БР як у каркасі, так і брекері, відповідають вимогам ГОСТ.

Менша вартість модифікатора БР у порівнянні з модифікатором РУ дозволила одержати на АТ "Дніпрошина" економічний ефект на зменшенні собівартості покриттів у розмірі 272 млн.крб. у цінах листопада 1994 року.

- Основні положення дисертації опубліковані в наступних роботах:
1. Изучение модифицирующей активности диановых эпоксидных смол в рецептуре шинных резин / М.Н.Терещук, В.С.Кутянина, А.Б.Гордон, А.Г.Шварц // Каучук и резина. - 1987. - №9. - С.21-24.
 2. Некоторые закономерности формирования адгезионной связи в системе резина - латунь в присутствии эпоксидных смол / В.С.Кутянина, В.В.Давиденко, Т.И.Костенко, М.Н.Терещук // Каучук и резина. - 1991. - №7. - С.22-26.
 3. Einfluss einiger Oligomermodifikatoren auf das Relaxationsverhalten von Styren-Butadien-Kautschuk und mechanische Eigenschaften des Esastes auf dieser Basis / I.S.Kolesov, G.W.Schreyer, H.J.Rodusch, K.Bartnig, V.Kutyagina, M.Ferestjuk // Plaste und Kautschuk. - 1991. - №2. - S.49-51.
 4. Колесов И.С., Кутянина В.С., Терещук М.Н. Диэлектрическая релаксация и фазовое разделение при модификации бутадиен-стирольного каучука эпокси- и гидроксилосодержащими олигомерами и их комбинациями // Каучук и резина. - 1993. - №4. - С.21-24.
 5. А.с. 1798349 СССР. МКІ⁴ С 08 К 1302. Резиновая смесь / М.М.Кремлев, Ю.А.Физалков, М.Н.Терещук и др. - N 4903181/05. - Заявл. 18.01.91. - Опубл. 28.02.93. - Был. изобр. - №8.
 6. Заявка на пат. В 4501710 Украина. Способ одержання модифікатору гуми / В.С.Кутянина, М.М.Терещук та ін. - Заявл. 16.05.94.
 7. Заявка на пат. В 4501711 Украина. Способ одержання модифікатору гуми / В.С.Кутянина, М.М.Терещук та ін. - Заявл. 16.05.94.
 8. Кутянина В.С., Солодкий В.Н., Латынина М.Н. Модификация цис-изопренового каучука СКМ-3 олигомерными полиаминами // Всесоюзная научно-техническая конференция по полиизопрену: Тез. докл. Всес. конф. - Москва. - 1987. - С.11.
 9. Разработка и освоение в шинных резинах эпоксидных диановых смол / В.С.Кутянина, А.Б.Гордон, В.А.Пицък, М.Н.Латынина // Повышение качества и надежности резино-тканевых и резино-металлических композиционных материалов и изделий на их основе: Тез. докл. Всес. конф. - Днепропетровск. - 1988. - С.77.
 11. В.А.Пицък, В.Т.Стратниенко, Латынина М.Н. Использование полиокспиролентриола в рецептуре РТИ различного назначения // Повышение качества и надежности резино-тканевых и резино-металлических композиционных материалов и изделий на их основе: Тез. докл. Всес. конф. - Днепропетровск. - 1988. - С.122.
 12. Применение диановой эпоксидной смолы для модификации резин / Н.С.Мохова, О.И.Буримова, М.Н.Латынина, В.С.Кутянина // Повышение качества и надежности резино-тканевых и резино-металлических композиционных материалов и изделий на их основе: Тез. докл. Всес. конф. - Днепропетровск. - 1988. - С.122.
 13. Кутянина В.С., Гордон А.Б., Латынина М.Н. Разработка модифицирующих систем для повышения адгезии резин к латунированному металлокорду // Каучук 93. Проблемы развития науки и пром.водства: Тез. докл. Всес. конф. - Москва. - 1993. - Ч.2. - С.37.
 14. Взаимосвязь термодинамической устойчивости и физико-механических свойств смесей СКМ и ВСК с олигомерными модификаторами / М.Н.Терещук, В.С.Кутянина, А.Б.Гордон, В.В.Пукрук // Смесей полимеров: Тез. докл. Всес. конф. - Казань. - 1990. - С.29.
 15. Разработка и исследование новых безрезорциновых модификаторов для крепления резин к армирующим материалам / М.Н.Терещук, В.С.Кутянина, Т.Р.Рендлер, Г.М.Левит // Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее: Тез. докл. I.рвой Российской конф. - Москва. - 1993. - С.245-246.
 16. Разработка технологии получения новых безрезорциновых модификаторов / В.М.Сомолик, В.С.Кутянина, Е.Л.Литвин, М.Н.Терещук // Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее: Тез. докл. Первой Российской конф. - Москва. - 1993. - С.269.

АННОТАЦІЯ

Терещук М.Н. "Модифікація резин системами на основі реакціоноспособних олигомерів". Диссертация в виде рукописи на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.06 - химия высокомолекулярных соединений, Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, 1995.

Защищено 13 научных работ, 1 авторское свидетельство и 2 заявки на патент Украины, которые содержат сведения по разработке составов и технологии получения адгезивно-активных составов и технологий получения адгезивно-активных модифицирующих систем с применением олигомеров с аминными, гидроксильными и эпоксидными группами, а также композиционных модификаторов на их основе, которые повышают прочность и стабильность связи резин с латунированным металлокордом и пропитанными текстильными кордами за счет комплексообразования на границе раздела "эластомерная композиция - латунь", уменьшения содержания летучих, сульфидизации прилегающего к латуни слоя эластомерной композиции и преимущественного образования нестехиометрических, обогащенных серой, сульфидов меди. Налажено опытно-промышленное производство разработанных модификаторов марки БР и осуществлено их внедрение в производство шин.

SYNOPSIS

Tereshchuk M.N. "Modification of rubber by systems on the base of reactionable oligomers". Theses for a candidate's degree on speciality 02.06.00 - chemistry of high molecular compounds technology, Ukrainian State Chemical and Technological University, Dnepropetrovsk, 1995.

13 published works, 1 author's certificates and 2 patent application are defueled. These works contain information about development of compositions and technology of obtaining both adhesionaly active modifying systems by using oligomers with amine, hydroxyl and epoxy groups and composition modifiers based on the oligomers which increase strength and stability of rubber luch with brassing metal cord and impreguated textile cord through complex formation at the line of demarcation "elastomer composition - brass". Not only sulphurizing of boundary layer of elastomer composition decreases but also non-stoichiometry, enriched in sulphur, caffer sulphides appear primarily. Pilot production of developed-modifiers of BR-type was adjusted. The modifiers are used in tyre production.

(1)

Подписано к печати 7.02.95 г. формат 60x84 1/16,
усл. печ. л 2,25, заказ 40, тираж 100, Д'Н

456927

AB 31.866

AB 31.866