

**УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ**

На правах рукопису

ДАНИЛЕЙКО Тетяна Василівна

**СТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙ СТАБІЛІЗАТОРІВ ГУМ
НА ОСНОВІ АРОМАТИЧНИХ АМІНІВ**

С п е ц і а л ь н і с т ь

**05.17.06 — Технологія одержання та переробки
полімерних та композиційних матеріалів**

А в т о р е ф е р а т

**дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**

Дніпропетровськ, 1997

АВ 37.059

Дисертація в рукописі

Робота виконана в Українському державному хіміко-технологічному університеті

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Онищенко Зоя Василівна

Науковий консультант: кандидат технічних наук, доцент
Башенко Юрій Миколайович

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, ст.науковий співробітник

Євчик Віктор Сидорович,

кандидат технічних наук, ст.науковий співробітник

Чуханіна Євгенія Павлівна

Провідна установа: Северодонецький технологічний
інститут СУДУ (м. Северодонецьк)

Захист дисертації відбудеться 27 березня 1997 року
о 13⁰⁰ годині 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 ознайомитися у бібліотеці Українського державного хіміко-технологічного університету за адресою :

320005, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розіслано "26" ЛЮТОГО 1997 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої Ради,

к.т.н., доцент

/Шевцова К.В./

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00443049 (O)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ. Вироби з полімерних композиційних матеріалів, зокрема гум, широко використовуються у різних галузях народного господарства. Області застосування таких виробів постійно розширюються, при цьому ускладнюються вимоги до умов переробки та експлуатації композиційних матеріалів, що тягне за собою необхідність підвищення їх фізико-механічних властивостей. Окрім звичайної задачі продовження строку служби виробів з полімерів одночасно виникає потреба створення гумових виробів підвищеної якості, які проявляють стабільність властивостей при експлуатації в умовах різноманітних середовищ (високотемпературних, вологих, агресивних - соляних, масляних, зазначаючи впливу кисню повітря, озону і т.і.).

Введення в полімерні матеріали малих кількостей стабілізаторів, зокрема, найбільш широко застосовуваних в теперішній час ароматичних амінів та композицій на їх основі, дозволяє з успіхом вирішувати задачі підвищення експлуатаційної витривалості композиційних матеріалів під впливом зазначених факторів. Не дивлячись на значні досягнення в розглядуваній області, споживачі полімерних композиційних матеріалів висовують нові вимоги, створюючи проблеми, які потребують вирішення. Одними з найбільш важливих є:

- створення високоефективних термостабілізаторів, забезпечуючих підвищення якості виробів на основі вітчизняної (української) сировини, що дозволяє в більшості випадків знизити вартість продукту, що випускається;

- розробка "зелених" стабілізаторів, які сприяють поліпшенню екологічних умов промислових регіонів та оздоровленню повітря виробничої зони підприємств гумової промисло-

вості за рахунок зменшення або повної відсутності виділення під час переробки та зберігання гум шкідливих N-нітрозозамінних сполук.

Б зв'язку з цим роботи по пошуку та створенню нових стабілізаторів класу ароматичних амінів, що мають високу ефективність дії, виробляються вітчизняною промисловістю і не схильні до виділення канцерогенних нітрозозамінів, є актуальними. З цієї точки зору доцільна розробка термостабілізаторів на основі вітчизняних ароматичних амінів, які є цільовими продуктами хімічних виробництв, або відходами при одержанні різноманітних речовин і проявляють високу стабілізуючу активність в полімерних композиційних матеріалах індивідуально або в складі синергічних систем.

МЕТА РОБОТИ. Дослідження в якості термостабілізаторів каучуків і гум композицій на основі доступних вітчизняних ароматичних амінів (нафтам-М, толуїлендіаміна кубового і алкілфеноламіної смоли октофору N) та вторинної сировини різних хімічних виробництв України як сокомпонентів стабілізуючих систем для розробки рецептур гум з підвищеним ресурсом працездатності (для гум, ГТВ, гумово-бітумних покриттів).

НАУКОВА НОВИЗНА. Вперше досліджені композиції різних ароматичних амінів (нафтам-МЕ-631, нафтам-ТФ-21, ТЕ-31, ТЯ-11, N-4 та інші), що вміщують в якості соагентів речовини двох видів: реакційноздатні по відношенню до аміногрупи і нерекційноздатні по відношенню до неї. При цьому встановлено, що дані композиції є високоефективними стабілізуючими компонентами і для деяких з них спостерігається поліфункціональність дії - поряд з суттєвим підвищенням опору гум різним видам старіння спостерігається поліпшення втомлюваності

та адгезійних властивостей вулканізаців. Виявлені стабілізуючі домішки з чітко вираженою вибірковістю дії. Розроблені рецептури шинних гум і гум для формових та неформових ГТВ, що вміщують дані стабілізуючі композиції.

Вперше показана можливість отримання гумово-бітумних покриттів, вміщуючих дослідні стабілізуючі композиції, здатних до тривалої експлуатації в якості покрівляних матеріалів в атмосферних умовах.

ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ РОБОТИ. Проведені виробничі випробування стабілізуючих композицій на основі нафтаму-М, ТДА-кубового і октофору N в рецептурах протекторних і брекерних сумішей для грузових та сільськогосподарських шин, в рецептурах сумішей для формових та неформових ГТВ, а також у складі гумово-бітумних мастик, які показали поліпшення якісних характеристик досліджених гум і покриттів на 45 %.

Виготовлені в виробничих умовах Білоцерківського шинного заводу, Білоцерківського заводу ГТВ та Київського заводу "Вулквн" дослідні гуми мали в порівнянні з серійними підвищений на 35-40 % комплекс стабілізуючих і фізико-механічних властивостей. Встановлена можливість зниження собівартості продукції (на 3 - 6 %) за рахунок часткового (на 50 %) вилучення дефіцитних, дорогавартісних інгредієнтів (діафену ФП, модифікатора РУ) із складу гумових сумішей шляхом їх заміни на більш дешеві і достатньо ефективні розроблені стабілізуючі композиції на основі вітчизняної сировини.

АВТОР ЗАХИЩАЄ: можливість створення ефективних стабілізуючих композицій на основі ароматичних амінів та соагентів, а також доцільність їх використання у складі гум для виробництва шин та ГТВ; основні закономірності впливу отриманих стабілізуючих композицій на комплекс властивостей гум різно-

го призначення; склад гумово-бітумного покриття, що вміщує синтезовані стабілізуючі композиції, призначеного для використання як покрівляного матеріалу.

«ОСОБИСТИЙ ВНЕСОК АВТОРА складається з розробки композицій стабілізаторів на основі ароматичних амінів, з безпосередньої участі в їх створенні і здійсненні лабораторних досліджень, проведення виробничих випробувань, аналізу та узагальнення отриманих результатів.

АПРОБАЦІЯ РОБОТИ. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на двох обласних науково-технічних конференціях студентів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 1990, 1991), на Всесоюзній науково-технічній конференції "Качество и ресурсосберегающая технология в резиновой промышленности" (м. Ярославль, 1991), Першій Українській науково-технічній конференції "Пути повышения работоспособности и эффективности производства шин и резиновых изделий" (м. Дніпропетровськ, 1995), на 3-й Російській науково-практичній конференції гумовиків (м. Москва, 1996) та Міжнародній науково-технічній конференції "Интеграция высшей школы, науки и производства" (м. Дніпропетровськ, 1996).

ПУБЛІКАЦІЇ. По темі дисертації опубліковано 14 робіт, в тому числі 6 статей і 8 тез доповідей на науково-технічних конференціях.

ОБСЯГ РОБОТИ. Дисертація викладена на 267 сторінках машинописного тексту; складається із вступу, 6 розділів і загальних висновків, вміщує 67 таблиць, 36 малюнків. Список використаної літератури вміщує 210 найменувань робіт вітчизняних та закордонних авторів.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ. В роботі досліджені стабілізуючі композиції на основі ароматичних амінів: нафтаму-М,

ТДА-кубового і алкілфеноламіної смоли октофору N, що вміщують в якості соагентів вторинну сировину різних хімічних виробництв : поліхлорметилізопророксіорганосілоксани (ЕКО-6, ЕКО-7, ЕКО-21), відходи хімічного виробництва фталового ангідриду (ВХВФА) та залишок виробництва кубового яскраво-зеленого "С" (ЯЗС-куб), які до теперішнього часу майже не використовувались.

Всі компоненти вивчених систем виробляються в Україні. Стабілізуючі композиції отримані шляхом сплавлення сокомпонентів при відповідних температурах ($100 + 160^{\circ}\text{C}$) та часі ($10 + 20$ хв) у сталюму стандартному реакторі з мішалкою та підігрівом. Отримані речовини придатні до автоматичного дозування, що підтверджується результатами промислових випробувань. В табл. 1 приведена характеристика оптимальних розроблених стабілізуючих композицій.

При виконанні досліджень для оцінки ефективності дії стабілізуючих композицій і їх впливу на структуру і властивості вулканізаторів використані методи хімічної релаксації напруг, інфрачервоної спектроскопії, термомеханічного аналізу, оберненої газової хроматографії, діелектричної релаксаційної спектроскопії і визначення дисперсії електропровідності. Фізико-механічні випробування гум, гумово-бітумних мастик та покриттів здійснювались згідно з діючими стандартами та рекомендаціями. Статистична обробка результатів здійснювалась на ЕОМ типу ІВМ з використанням відповідних програм.

ВИВЧЕННЯ СТАБІЛІЗУЮЧОЇ ДІЇ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ

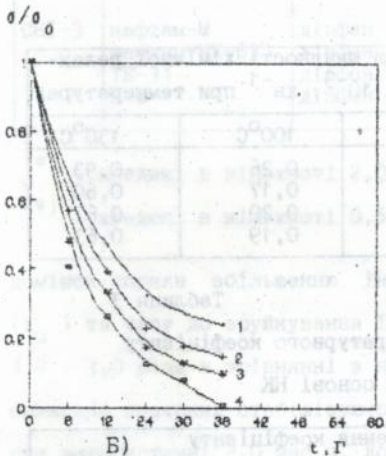
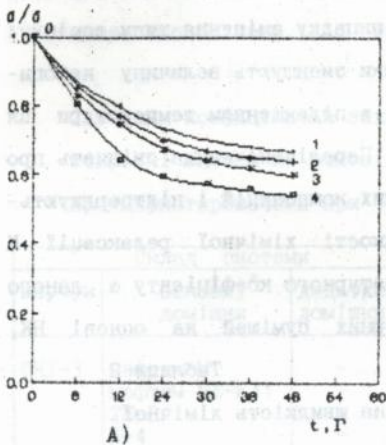
АРОМАТИЧНИХ АМІНІВ

Стабілізуючу дію дослідних композицій розглянуто у мо-

Таблиця 1

Характеристика оптимальних стабілізуючих композицій

Найменування одержаного продукту	Компоненти композиції		Температура виготовлення. °C	Тривалість процесу, хв.	Т _{пл} стабілізуючої композиції, °C	Зовнішній вигляд готового продукту
	склад	масове співвідношення				
Нафтам-МЕ-631	Нафтам-М : ЕКО-6	3 : 1	100 - 110	15 - 20	56 - 60	Смолоподібна маса темно-зеленого кольору
ТЕ-31	ТДА-кубовий : ЕКО-6	3 : 1	150 - 160	10 - 15	115 - 125	Крихка маса темно-коричневого кольору
N-4	Октофор N : ТДА-кубовий	5 : 3	150 - 160	10 - 15	116 - 138	Крихка маса темного кольору



Мал. 1. Криві релаксації на-
пруг систем НК + стабілізуюча
композиція: температура, °С:
А - 90, Б - 130;
стабілізуючі композиції:

1 - нафтам-МЕ-631; 2 - N-4;

3 - ТЕ-31; 4 - без стабілізатора.

дельних сумішах на основі
різноманітних еластомерів
методами хімічної релак-
сації напруг, ІЧ-спектро-
скопії, термомеханічного
аналізу. Аналіз кінетичних
кривих релаксації напруг в
безперервному і преривному
режимах при 90°, 110° та
130°С показав, що на від-
міну від вихідної системи
чистого НК, що характери-
зується мінімальним внес-
ком вторинного зшивання
(аж до T = 130°С, коли
він стає більш примітним),
дослідні системи на осно-
ві НК, характеризуються
значним внеском вторинного
зшивання вже при 110°С,
особливо примітним в ви-
падку введення композицій
нафтам-МЕ-631, ТЕ-31 та
N-4. Дані накопичення за-
лишкової деформації пока-
зують (мал. 1), що змінення
їх величини в вихідній та
дослідних системах після
завершення випробувань

безперервної хімічної ре-

лаксації напруг дозволяють виділити вплив дослідних композицій на величину даної характеристики, як в випадку змінення температури, так і в випадку змінення типу домішки: вже при 90°C всі вивчені домішки зменшують величину накопичення залишкової деформації, з підвищенням температури ця закономірність зберігається. Перелічені явища свідчать про стабілізуючий характер вивчаємих композицій і підтверджуються розрахунком констант швидкості хімічної релаксації K (табл. 2) та середнього температурного коефіцієнту α даного процесу (табл. 3) для еластомерних сумішей на основі НК,

Таблиця 2

Вплив типу стабілізатора на швидкість хімічної релаксації

Система	Константа швидкості хімічної релаксації, $K \cdot 10^{-3}$, хв^{-1} при температурах		
	90°C	100°C	130°C
НК	0,080	0,26	0,93
НК + нафтам-МЕ-631	0,055	0,17	0,60
НК + ТЕ-31	0,064	0,20	0,67
НК + N-4	0,061	0,19	0,63

Таблиця 3

Значення середнього температурного коефіцієнту релаксації гум на основі НК

Система	Значення коефіцієнту	
	α_1 (100°C/90°C)	α_2 (130°C/110°C)
НК	3,25	3,58
НК + нафтам-МЕ-631	3,09	3,22
НК + ТЕ-31	3,12	3,35
НК + N-4	3,11	3,32

введення домішок приводить до уповільнення релаксаційних процесів в еластомерних сумішах.

Дані хімічної релаксації напруг добре узгоджуються з результатами вивчення термоокислювальних процесів методом ІЧ-спектроскопії (табл. 4). Застосування всіх стабілізуючих

Таблиця 4

Значення коефіцієнтів захисту при термоокислювальному старінні систем на основі каучука СКІ-3 з різними протипристарювачами при 130°C

каучук	Оклад системи		$k_z(\tau_u/\tau_{u_0})$	$k_z(\tau_p/\tau_{p_0})$
	основні* домішки	додаткові** домішки		
СКІ-3	нафтам-М	-	2,00	1,9
	нафтам-МЕ-631	-	3,00	2,8
	ТЕ-31	-	2,75	2,6
	N-4	-	3,00	2,7
СКІ-3	нафтам-М	діафен ФП	3,25	2,5
	нафтам-МЕ-631	діафен ФП	5,50	3,4
	ТЕ-31	діафен ФП	5,00	3,1
	N-4	діафен ФП	5,25	3,2

*) - введені в кількості 2,0 мас.ч.

**) - введені в кількості 0,5 мас.ч.

домішок сприяє збільшенню індукційного періоду окислення (τ_u) та часу до зруйнування їх сумішей з каучуком (τ_p) в 1,8 - 3,0 рази в зрівнянні з нестабілізованою системою. Максимальне значення стабілізуючої активності спостерігається при використанні 2,0 мас.ч. домішку на 100 мас.ч. каучуку; збільшення вмісту даних домішок зверх вказаної кількості не веде до збільшення τ_u та τ_p . Зрівняння дії досліджених стабілізаторів з нафтамом-М, який застосовується серійно, показало, що їх введення сприяє підвищенню ефекту стабілізації до 50 %. Одночасне введення з вказаними домішками діафену ФП (у дозіровці 0,5 мас.ч.) дозволяє підвищити термостабільність СКІ-3 в 5 - 5,5 разів. Найбільшою ефективністю

дії володіють композиції нафтам-МЕ-631, ТЕ-31 та N-4. При підвищенні температури експерименту до 150°C стабілізуюча дія композицій виявляється більш наочно, що підтверджується значним підвищенням значення коефіцієнту захисту при термоокислювальному старінні k_3 .

Випробування дії вивчених домішок у складі стандартних гум на основі СКМС-30 АРКМ-15 підтвердили можливість їх використання як стабілізаторів гум, особливо в умовах теплового старіння. При цьому оптимальний вміст стабілізатора в суміші складає 2,0 мас.ч., що відповідає загальноприйнятим нормам для інгредієнтів гумових сумішей вказаного типу.

Вивчення дії стабілізуючих домішок в модельних гумах і в складі протекторних і брекєрних гум показало добрий збір результатів, а також дозволило виявити підвищення адгезійної активності стабілізаторів (до 45 %) та поліпшення витривалості до втомлення вулканізаторів (у 2 - 3 рази). При цьому відмічається, що стабілізуюча активність кожної композиції цілком значно перевершує стабілізуючий ефект кожного з її компонентів, тобто спостерігається синергічний ефект дії вказаних композицій, що найбільш яскраво відображено у випадку використання нафтаму-МЕ-631, ТЕ-31 та N-4 (табл. 5). Аналогічні закономірності отримані при розляді дії найкращих стабілізуючих домішок в гумах на основі СКІ-3, СКД, СКН, СКФ.

Стабілізуюча дія дослідних домішок підтверджується також даними віскозиметрії та термомеханічного аналізу. Згідно проведеного термомеханічного аналізу спостерігається підвищення температури текучості еластомерних композицій при введенні нафтаму-МЕ-631, ТЕ-31 та N-4 на 8 - 12°C (мал. 2).

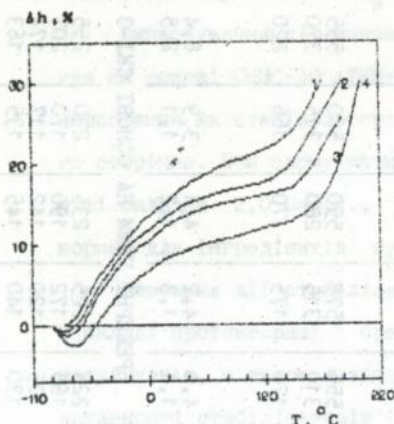
Таким чином, в результаті досліджень встановлено, що всі вивчені домішки виявляють стабілізуючу активність, найбільш

Фізико-механічні показники вулканізаців, вміщуючих стабілізуючі домішки

Показники	Контр. без стаб.	Домішки*				Стаб. композиції*		
		ЕКО-6	Наф- там-М	Окто- фор N	ТДА	Наф- там-МЕ -631	ТЕ-31	N-4
		ГУМИ НА ОСНОВІ СКМС-30				АРЮМ-15		
Умовна напруга при 300% подовження, МПа	11,0	9,2	11,5	11,2	11,3	11,7	11,8	12,0
Умовна міцність при розтягуванні, МПа								
- при 25°C	20,0	19,3	21,0	20,8	20,6	22,9	22,0	26,5
- після старіння 100°C х 48 г.	13,0	13,0	14,0	13,3	13,0	17,9	17,0	17,0
- після старіння 100°C х 72 г.	8,9	9,0	9,3	9,1	9,0	12,9	11,8	12,0
Відносне подовження, %								
- при 25°C	575	555	575	550	560	595	590	590
- після старіння 100°C х 48 г.	310	310	315	280	315	370	360	365
- після старіння 100°C х 72 г.	160	170	175	170	165	220	190	200
Втомлювальна витривалість при багаторазовому розтягуванні 200%, тис.циклів								
- при 25°C	3,8	4,0	4,2	4,1	3,9	6,4	5,0	5,2
- після старіння 100°C х 48 г.	1,1	1,1	1,3	1,2	1,1	2,5	1,5	1,7
Міцність зв'язку гум з металокордом 22л22, Н :		БРЕКЕРНІ ГУМИ НА ОСНОВІ СКІ-3 + СКІ						
- при 25°C	225	225	225	235	230	255	270	250
- теплове старіння 100°C х 72 г.	170	165	172	190	170	207	215	205
- пароповітряне старіння, 96 г.	115	105	120	142	117	174	185	172
- сольове старіння(6 г;5%-ний розчин NaCl)	140	130	140	145	135	163	180	159

*) - введені в кількості 2,0 мас.ч.

яскраво виражену при використанні нафтам-МЕ-631, ТЕ-31 та N-4 в оптимальній дозі 2,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку. При цьому виявлено синергізм, а також спостерігається поліфункціональність дії вказаних композицій.



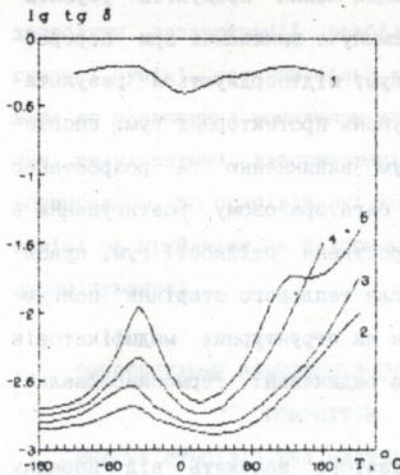
Мал. 2. Термомеханічні криві систем НК + стабілізатор:

- 1 - без стабілізатора;
- 2 - ТЕ - 31;
- 3 - N - 4;
- 4 - нафтам-МЕ-631.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛАСТОМЕРНИХ СУМІШЕЙ, ЩО ВМІШУЮТЬ СТАБІЛІЗУЮЧІ КОМПЗИЦІЇ

Розгляд результатів дослідження композицій стабілізаторів на основі доступної вітчизняної сировини показав, що для кожного з трьох розглянутих вихідних ароматичних амінів мається оптимальна композиція, володіюча високою стабілізуючою активністю. Висока стабілізуюча активність композицій пояснюється їх здатністю легко віддавати водень і обривати ланцюжки, зв'язуючи перекисні радикали. Всі вивчені композиції володіють також модифікуючою активністю; підвищують теплостійкість гум і виявляють певну вибірковість дії в відношенні інших важливих властивостей: для підвищення адгезійного зв'язку в умовах теплового старіння доцільно вживати продукт

ТЕ-31;нафтам-МЕ-631 більш ефективний для підвищення динамічних характеристик гум як в нормальних умовах, так і після різноманітних режимів старіння; композиція ТДА куб₁+ октофор-N (композит-N-4) є перспективною для гум, працюючих в умовах природного старіння, так як в цьому випадку при високих показниках теплостійкості спостерігається найвища озоностійкість вулканікатів з усіх досліджених композицій.



Мал. 3. Дані ДРС для композиції нафтам-МЕ-631:

- 1 - чистий домішок;
- 2 - СКІ-3;
- 3 - СКІ-3 + 1-2 мас.ч. домішку;
- 4 - СКІ-3 + 3 мас.ч. домішку;
- 5 - СКІ-3 + 4 мас.ч. домішку;

Можливе утворення хімічних зв'язків між реакційноздатними групами соагентів композицій забезпечить зниження токсичності одержаних стабілізаторів.

Висока ефективність дії випробуваних стабілізуючих композицій пояснюється не тільки їх хімічною природою, але й рівномірністю розподілу домішок в еластомерній матриці. Вивчення характеру розподілу та однорідності структури еластомерних сумішей методом ДРС - діелектричної релаксаційної спектроскопії (наприклад, для нафтаму-МЕ-631, мал. 3)

показало, що малі кількості домішок підвищують однорідність еластомерної матриці, що сприяє поліпшенню її експлу-

атаційних властивостей. При збільшенні дозировки стабілізатора більше 2,0 - 2,5 мас.ч. відбувається його виділення в окрему фазу, що приводить до певного розрихлювання упаковки макромолекул матриці і погіршення властивостей гум. Результати, отримані методом ДРС, дозволяють зробити висновок про те, що модифікуюча дія домішок обумовлена міжмолекулярною взаємодією з матрицею еластомера.

Здатність малих концентрацій нових продуктів усувати дефекти каучукової матриці, неминучо виникаючі при переробці та в процесі експлуатації гум, підтверджується результатами фізико-механічних випробувань протекторних гум: спостерігається підвищення опору гум винищенню та розростанню тріщин, підвищення їх опору багаторазовому розтягуванню в різних умовах експлуатації. Зростання стійкості гум, працюючих в динамічному режимі, після теплового старіння пояснюється комплексною дією домішок як структурних модифікаторів та здатністю речовин блокувати радикальні термоокислювальні процеси.

Ефективність дії стабілізатора залежить від порядку його введення в гумову суміш, яке здійснювалось різними способами:

- попереднім, в частку каучуку (10 - 20 %), з видержкою 18-20 годин та подальшим змішуванням з рештою каучука та іншими інгредієнтами гумової суміші;
- одразу на весь каучук (на початку циклу);
- у кінці першої стадії змішування;
- на початку другої стадії змішування.

Результати фізико-механічних випробувань вулканізаторів показали, що при введенні даних композицій на 10-20 % каучуку спостерігається підвищення міцності (до 10 %), опору теп-

ловому старінню (на 39 - 44 %) та багаторазовому розтягуванню (в 2,9 - 3,3 рази). Проведена оцінка рівномірності розподілу домішок при різних способах введення їх в каучук, здійснена на основі даних дисперсії електропровідності, показала, що при використанні 10-20% каучука дисперсія електропровідності зменшується в 2 рази. Добавка стабілізуючих композицій іншими способами трохи знижує дисперсію електропровідності. Отже, введення домішок на частину каучуку дозволяє запобігти дезактивації стабілізаторів іншими інгредієнтами гумової суміші, досягти більш рівномірного їх розподілу, і веде до підвищення комплексу властивостей вулканізаторів. Однак результатами лабораторних та промислових випробувань встановлено, що стабілізуючі домішки можна вводити в гумові суміші за прийнятим на підприємстві режимом (на початку циклу змішування).

ВИКОРИСТАННЯ КОМПОЗИЦІЙ СТАБІЛІЗАТОРІВ У СКЛАДІ

ПОКРИТТІВ

Висока стабілізуюча здатність визначених композицій виявлена для покриттів, які наносять безпосередньо на поверхню вулканізованого виробу, а також на поверхню різних матеріалів (сталь, бетон, склотканина, старе бітумне покриття).

При оцінці ефективності дослідних і серійних гумово-бітумних мастик, нанесених на різні підложки (табл. 6), було встановлено, що дослідні гумово-бітумні мастики (з домішками оптимальних стабілізуючих композицій) виявляють високу ефективність при використанні різних матеріалів покрівлі. Їх введення сприяє підвищенню стійкості до згинання, температуростійкості на 20-40 %, вологостійкості на 50 % та стійкості до дії агресивних середовищ на 40-50 %.

Вплив матеріалу покрівлі будівель та споруд на захисну дію дослідних гумово-бітумних мастик

Найменування показників	Матеріал покрівлі							
	Гумово-бітумний				Оклотканина			
	Серій- не	Стаб. домішки *			Серій- не	Стаб. домішки *		
наф- там- МЕ- 631		ТЕ-31	N-4	наф- там- МЕ- 631		ТЕ-31	N-4	
Вологостій- кість (при відносній во- логості 100% та $T = 45 \pm$ $\pm 5^{\circ}\text{C}$), сут.	65	90	72	96	62	86	70	90
Морозостій- кість (при $T = - 15 \pm$ $\pm 2^{\circ}\text{C}$), сут.	5,0	8,5	7,3	9,0	4,5	7,8	7,0	8,5
Стійкість до сольового старіння (3%-ний раз- чин NaCl при $T=50^{\circ}\text{C}$), сут.	60	86	74	90	60	83	68	87

*) введені в оптимальній кількості - 2,0 мас.ч.

Показано також можливість використання дослідних домішок у складі захисних покриттів на основі олеїнової кислоти для гум, працюючих в статичних умовах, в підвищенні ресурсу їх працездатності на 25-30 %.

ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ СТАБІЛІЗОВАНИХ ГУМ ТА

ГУМОВО-БІТУМНИХ МАСТИК

Розроблені стабілізуючі домішки були випробувані в рецептурах протекторних і брекерних гум для вантажних та

сільськогосподарських шин в умовах Білоцерківського шинного заводу, гум для формових та неформових виробів в умовах Білоцерківського заводу ГТВ, а також у складі підшвенних гум на Київському заводі "Вулкан".

Результати виробничого випробування підтвердили підвищення стійкості протекторних та брекерних гум до теплового старіння та стійкості до втоми. Використання даних стабілізаторів підвищує адгезію до латунованого металокорду в зрівнянні з серійними гумами і дозволяє повністю або частково замінити модифікатор РУ.

Випробування домішки N-4 в гумах для підшв і випробування дії нафтама-МЕ-631, ТЕ-31 та N-4 у складі гумових сумішей для формових та неформових ГТВ також показують значне зростання стійкості дослідних вулканізаторів до теплового старіння.

Результатами випробувань доказано зростання ефективності дії розроблених гумово-бітумних покриттів при введенні у них дослідних стабілізуючих композицій (в зрівнянні з серійними мастиками): збільшення стійкості до агресивних середовищ в 2 рази, вологостійкості на 20 - 30 % , стійкості до згибу та теплостійкості на 40 % . При цьому скорочується на 2 години (з 8 г. до 6 г.) термін висихання мастики і зберігається на рівні контрольної водопоглинання та когезійний характер розшарування (табл. 7). В умовах фірми "Кластер ЛТД" (м. Дніпропетровськ) випущена дослідно-промислова партія гумово-бітумних мастик в кількості 1 т. Проведені випробування підтвердили можливість підвищення терміну експлуатації захисного покриття покрівлі житлових будівель та виробничих споруд при різноманітних типах покрівлі (старе бітумне покриття, сталь, бетон, склотканина) у 5 разів.

Таблиця 7

Ефективність захищеної дії стабілізуючих композицій

в гумово-бітумних покриттях

Найменування показників	Серійне покриття	Дослідні покриття з домішками (2 мас.ч)			
		нафтам - ME-631	TE-31	N-4	
Термін висихання при 25±2°C, години	8,0	7,0	8,0	6,0	
Температуростійкість при температурах (витримка покриття 6 г), °C :	60	ЗМІНИ ХАРАКТЕРУ ПОВЕРХНІ			
	70	ВІДСУТНІ			
	80	//			
	90	НЕЗНАЧНІ НАПЛИВИ			
	100	ПО-	//		
	110	ТЮ-	НЕЗНАЧНІ ПОТЬОКИ		
	120	ЧИ-	КИ БЕЗ ЗМІНИ СУЩІЛЬНОСТІ		
		СЕЛЬНІ	ПОТЬОКИ, СУЩІЛЬНОСТЬ ПОКРИТТЯ ПОРУШЕНА		
Стійкість до перепаду температур, час до появи тріщин, години, в циклі випробувань:	-50±5°C	2,0	4,0	3,5	4,0
	25±5°C	16,0	36,0	24,0	48,0
	50±5°C	3,0	4,5	4,0	4,5
	Характер розшарування	КОГЕЗИЙНЕ ПО ВСЬОМУ МАСИВУ			
Водопоглинання, мас. %	0,01	0,007	0,009	0,008	

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблені композиції стабілізаторів на основі вітчизняної сировини: ароматичних амінів (нафтам-М, ТДА-кубового, октофору N) та соагентів (поліхлорметілізопропоксиорганосилоксанів, відходів виробництва фталового ангідриду і кубового яскраво-зеленого "С") для гум різного призначення. Визначені оптимальні температурно-часові та концентраційні межі одержання композиційних стабілізаторів. Вибрані композиції придатні для автоматичного дозування.

2. Показано, що рекомендовані композиції є ефективними термостабілізаторами гум на основі каучуків загального та спеціального (СКФ-26, СКН-26 М) призначення у дозіровці 2,0 мас.ч. Оптимальними є композиції нафтам -МЕ-631, ТЕ-31 та N-4, які виявляють синергічний стабілізуючий ефект.

3. Встановлено, що розроблені ефективні стабілізуючі композиції на основі ароматичних амінів володіють поліфункціональністю дії: нарівні з стабілізуючими властивостями надають гумах стійкість до втоми (в 2 - 3 рази), підвищену адгезію до металокордуну (до 45 %). Виявлені стабілізуючі композиції з чітко вираженою вибірковою дією.

4. Методами хімічної релаксації напруг, ІЧ-спектроскопії, термомеханічного аналізу, діелектричної релаксаційної спектроскопії, оберненої газової хроматографії та спреділення дисперсії електропровідності показано, що застосування різноманітних типів стабілізуючих домішок зменшує величину накопичення залишкової деформації, сприяє зростанню індукційного періоду окислення та часу до зруйнування еластомерних систем (в 1,8 - 3,0 рази), збільшує температуру текучості (на 8 - 12⁰С), знижує (на 4 - 6⁰С) температуру склування та інш., що свідчить про стабілізуючу дію розроблених компо-

зицій.

5. Вивчено вплив різноманітних режимів введення дослідних стабілізуючих композицій на характер їх розподілу в еластомерних композиціях, властивості вулканізаторів та показано, що більш ефективним є введення додатків в частку каучуку (10 -20 %), яке також може здійснюватись згідно з прийнятим на підприємствах режимом змішування (на початку циклу змішування).

6. У виробничих умовах шинного заводу (м. Біла Церква), ВО "Вулкан" (м. Київ) і заводу ГТВ (м. Біла Церква) випробувані оптимальні стабілізуючі домішки та встановлено, що їх застосування в складі шинних гум, гум для формових і неформових ГМВ та підшвв підвищує стійкість вулканізаторів до теплового старіння на 37 %, стійкість до втоми в 1,7 рази, адгезія до латунованого металокорду зростає на 40 %.

Встановлена можливість зниження собівартості продукції за рахунок часткового вилучення із складу гумових сумішей дороговартісних і дефіцитних інгредієнтів (модифікатора РУ, діафену ФП) шляхом їх заміни на розроблені стабілізуючі композиції.

7. Проведені експлуатаційні випробування стабілізованих гумово-бітумних мастик виявили можливість збільшення терміну їх експлуатації без змінення характеру покриття в 5 разів.

Випущена дослідно-промислова партія гідроізоляційної гумово-бітумної мастики типу ГРЕМ для покриття покрівлі будівель та споруд в кількості 1 т.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ:

1. Влияние органосилоксановых олигомеров на физико-механические и адгезионные свойства резин / Т.В. Данилейко,

- Р.В. Стрельников, И.А. Пинчук, Т.В. Душко, З.В. Онищенко // Производство и использование эластомеров. - 1995. - N 9. - С. 10-13.
2. Использование композитов на основе кремнийорганических эфиров в шинных резинах / Т.В. Данилейко, Ю.Н. Ващенко, Г.А. Соколова, И.А. Пинчук, З.В. Онищенко // Производство и использование эластомеров. - 1995. - N 10. - С. 7-8.
3. Смола ДФА-Г - стабилизирующая добавка для эластомерных систем / Ю.Н. Ващенко, Т.В. Данилейко, В.В. Вахненко, Т.В. Душко, З.В. Онищенко, Р.Н. Хамитов // Производство и использование эластомеров. - 1995. - N 11 - 12. - С. 20 - 21.
4. К вопросу о использовании отходов химических производств в качестве компонентов стабилизирующих систем / Т.В. Данилейко, Ю.Н. Ващенко, В.В. Вахненко, З.В. Онищенко // Производство и использование эластомеров. - 1996. - N 1. - С. 7-9.
5. Разработка комплексных добавок с использованием отходов производств для эластомерных композиций / Ю.Н. Ващенко, Т.В. Душко, Т.В. Данилейко, Г.А. Соколова // Хімічна промисловість України. - 1996. - N 4. - С. 75-77.
6. Данилейко Т.В., Онищенко З.В. Разработка композиционных систем на основе ароматических аминов для стабилизации резин, эксплуатируемых в различных условиях // Хімічна промисловість України. - 1996. - N 4. - С. 66-70.
7. Модификация эластомерных материалов полихлорорганосилоксанами / С.Ф. Санникова, Е.Б. Мищенко, Т.В. Данилейко, Г.А. Соколова, З.В. Онищенко // Студенты ВУЗов - научно-техническому прогрессу: Тез. докл. областной студенческой научно-технической конференции. - Днепропетровск. -

1990. - С. 121.
8. Исследование возможности применения модифицированной резиновой крошки в производстве шин и РТИ / Т.В.Данилейко, Т.С. Лудых, Т.А. Козеровская, А.И. Герасименко, Ю.Н. Ващенко, Г.А. Соколова // Химия. Хим. технология, хим. машиностроение: Тез. докладов областной научно-технической конференции студентов и молодых ученых. - Днепропетровск. - 1991. - С. 23.
 9. Использование кремнийорганических эфиров для повышения качества властомерных композиций / С.Ф.Санникова, Г.А.Соколова, Т.В. Данилейко и др. // Качество и ресурсосберегающая технология в резиновой промышленности: Тез. докл. Всесоюзной научно-технической конференции. - Ярославль. - 1991. - С. 567.
 10. Смола ДФА-Г - стабилизирующая добавка для властомерных систем / Т.В. Данилейко, В.В. Вахненко, Т.В. Душко, З.В. Онищенко // Пути повышения работоспособности и эффективности производства шин и резиновых изделий: Тез. докл. Первой Украинской научно-технической конференции. - Днепропетровск. - 1995. - С. 47.
 11. Создание композиционных материалов на основе эластомеров различной полярности / Г.А. Соколова, Ю.Н. Ващенко, А.В. Щербаков, З.В. Онищенко, Т.В. Данилейко // Сырье и материалы для резиновой промышленности: Тез. докл. конф. - Москва. - 1996. - С. 217.
 12. Системы на основе ароматических аминов как защитные покрытия для поверхности резин / Т.В. Данилейко, Ю.Н. Ващенко, О.В. Сергиенков, З.В. Онищенко // Интеграция высшей школы, науки и производства: Тез. докл. международной научно-технической конференции. - Днепропетровск. -

1996. - С. 53.

13. Использование композиции на основе ароматических аминов для повышения качества защитного покрытия (мастики резино-битумной) / Т.В. Данилейко, Ю.Н. Ващенко, Т.В. Душко, Г.А. Соколова, З.В. Онищенко // Интеграция высшей школы, науки и производства: Тез. докл. международной научно-технической конференции. - Днепропетровск. - 1996. - С. 110.
14. Использование резино-битумной мастики, содержащей стабилизирующую систему на основе ароматических аминов, в качестве защитного покрытия боковин шин / Т.В. Данилейко, Ю.Н. Ващенко, Г.А. Соколова, Т.В. Душко, З.В. Онищенко // Интеграция высшей школы, науки и производства: Тез. докл. международной научно-технической конференции. - Днепропетровск. - 1996. - С. 111.

АННОТАЦИЯ

Данилейко Т.В. "Разработка композиций стабилизаторов резин на основе ароматических аминов".

Диссертация в виде рукописи на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - технология получения и переработки полимерных и композиционных материалов, Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, 1997 год.

Защищается 14 научных работ, которые содержат сведения по:

- разработке термостабилизаторов на основе отечественных ароматических аминов и соагентов;
- изучению основных закономерностей влияния полученных стабилизирующих систем на комплекс свойств резин;

- ефективності використання розроблених систем в складі резин для виробництва шин і РТИ;
- розробці складу резино-битумного покриття, що містить стабілізуючі системи, призначеного для використання в якості кровельного матеріалу.

SYNOPSIS

Danilevko T.V. "Elaboration of the compositions of rubber stabilizers on the basis of aromatic amines".

Thesis in manuscript on competition for candidate's degree of technical sciences on the Speciality 05.17.06 - reception and processing technology of polymeric and composition materials, Ukrainian State Chemical and Technological University, Dnipropetrovsk, 1997.

14 scientific works are defended, containing information about :

- elaboration of heat stabilizers on the basis of homoaromatic amines and coagents;
- study of the basic conformities of influence semi-gene stabilizing systems on the complex properties of rubbers;
- efficiency of use elaborated systems in rubbers' composition for production of tyres and rubber-technical articles;
- elaboration of rubber-bitumen covering composition, containing stabilizer systems, for use as roofing material.

Ключові слова: ароматичні аміни, композиційний матеріал, покриття, стабілізація, стабілізуюча композиція, термостабілізатор.

M. Danil

312186

АВТОРЕФЕРАТ

Відповідальний за випуск К. В. Шевцов

Підписано до друку 21.02.97. Формат 60x84/16. Папір друкарський. Офсетний друк. Умови друк. арк. 1,39. Умови фарб.-відб. 1,39. Тираж 100. Замовлення N 252. Замовлене.

ЗАТ Видавництво «Поліграфіст», 320070, м. Дніпропетровськ, вул. Серова, 7.

312186

AB 37.059

AB 37.059

[Faint, illegible text from a document, possibly a bill or report, covering the majority of the page.]